Band 151 April 1957 Heft 2

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Organ für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft. Zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF
FRANKFURT/MAIN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

Originalarbeiten

Aus dem Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Hofmann, U., R. Fahn und Armin Weiss, Thixotropie bei Kaolinit und innerkristalline Quellung bei Montmorillonit. Wirkung der austauschfähigen Kationen, der Flüssigkeit und der Elektrolyte einer wäßrigen Lösung (mit 7 Abbildungen in 25 Einzeldarstellungen und 14 Tabellen). 97

Aus dem Physik.-chem. Institut der Universität Innsbruck (Österreich)

Bobleter, O. und H. Gruber, Adsorption und Oberflächenbestimmung an Aktivkohle. Kalorimetrische Adsorptionsmessungen mit N_2, O_2, CO_2 (mit 9 Abbildungen in 12 Einzeldarstellungen und 2 Tabellen) 116

Aus dem Ospedale Maggiore Triest (Italien)

Koch, Carlo, Über Polyvinylpyrrolidonkristallverbände (mit 9 Abbildungen) . 122

Aus dem Karolinen-Kinderspital der Stadt Wien (Österreich)

Solé, Alphons, Stagoskopische Untersuchungen über die Rhythmik einiger Aminosäuren sowie anderer organischer Verbindungen (mit 24 Abbildungen) . . . 126

Aus dem Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Kohlschütter, H. W. und H. Buss, Umsetzung von Blei(II)-oxyd mit Wasser (Chemische Reaktionen in Grenzflächenzonen fester Stoffe I) (mit 8 Abbildungen in 13 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle) 136

Houwink, R., The Principles of the Adhesion Phenomenon (An introduction to the problems of adhesion) (with 13 figures in 15 details and 2 tables) 143

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt am Main

Stauff, J. und J. Rasper, Adsorptions- und Assoziationsenergien von Dodecylpolyglykoläthern in wäßriger Lösung (mit 5 Abbildungen) 148

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mit 83 Abbildungen in 111 Einzeldarstellungen und 19 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

INHALT (Fortsetzung)

Wissenschaftliche Kurzberichte

From the Department of Physical Chemical Research. School of Applied Chemistry, New South Wales University of Technology, Sydney (N.S.W.)

Dintenfass, Leopold, Selective Polar Adsorption 154

Rothe, Helmut (Jena), Der Einfluß der Kristallitbreite auf die Form der Langperioden-Interferenzen bei vollsynthetischen Faserstoffen (mit 6 Abbildungen) 155

Aus dem Labor für Hochpolymere, Philipps-Universität, Marburg/Lahn

Müller, F. H. und Ad. Engelter, Transformationsintervall und Zug-Dehnungsverhalten (mit 2 Abbildungen) 157

Buchbesprechungen 158

Zur Besprechung eingegangene Bücher . . 162

Referate 162

2. Grundwissenschaften 162
3. Grenzflächenerscheinungen 165
4. Kolloide Systeme 166
5. Makromolekulare Substanzen 166
6. Experimentelle Methodik 176
7. Kunststoffe und Kautschuk 179
8. Textilien und Faserstoffe 181
13. Wasser und Abwasser 184
14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe 184
15. Metallforschung 186
16. Schmiermittel und Brennstoffe 190
18. Netz-, Wasch- und Reinigungsmittel 191
19. Industrielle Verfahrenstechnik 191
20. Sonstiges 192

Berichtigung 192

HELLMA Glastechnische Werkstätten
G · M · B · H · MÜLLHEIM (BADEN)

Spezialität **Küvetten** jeder Art, säurebeständig verschmolzen, in höchster Präzision, aus Glas, Spezialgläser und Quarzglas, für Photo- und Spektrophotometrie, sowie verwandte Gebiete

Einbanddecken

für **Kolloid-Zeitschrift**
in Ganzleinen mit Präge für die Bände 148 und 149 (jeweils 2 Bände für einen Einband)

sind lieferbar

Preis DM 3,50
zuzüglich Portospesen

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35

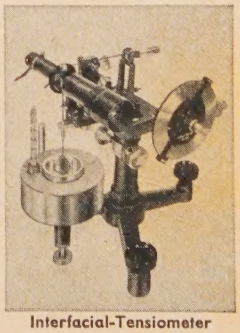
Gesucht werden:

Kolloid-Zeitschrift
Bände 16, 79, 81, 82, 86, 89–95, 99, 100, 109,
135 (evtl. nur Heft 1),
140 (evtl. nur Heft 2–3)

Kolloid-Beihefte
Bände 7, 51–54

Angebote erbeten an:

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35



Interfacial-Tensiometer nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39a

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 151 | April 1957 | Heft 2

Aus dem Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Thixotropie bei Kaolinit und innerkristalline Quellung bei Montmorillonit

Wirkung der austauschfähigen Kationen, der Flüssigkeit und der Elektrolyte einer wäßrigen Lösung

Von U. Hofmann, R. Fahn und Armin Weiss

Mit 7 Abbildungen in 25 Einzeldarstellungen und 14 Tabellen

(Eingegangen am 20. September 1956)

Im Einklang mit manchen anderen Forschern (1) vertreten wir die Ansicht, daß in den thixotrop erstarrten Gelen der Tonmineralien Gerüste ausgebildet sind, in denen die Teilchen des Feststoffes an den Haftstellen nur geringe Abstände voneinander haben. Für diese Ansicht haben wir in einer früheren Arbeit (2) eine Reihe von Gründen angeführt.

Eine weitere Stütze unserer Ansicht sehen wir darin, daß wir aus thixotrop erstarrten voluminösen Gelen von Montmorillonit, Kaolinit und Halloysit durch Absublimieren der Flüssigkeit im gefrorenen Zustand flüssigkeitsfreie Gerüste isolieren konnten (3), deren Raumerfüllung dem Volumen des ursprünglichen Gels gleich war und die eine beträchtliche Festigkeit und Elastizität besaßen. Diese flüssigkeitsfreien Gerüste sind zwar nicht mehr identisch mit den Gerüsten im nicht gefrorenen thixotropen Gel, denn sie lassen grobe Spalten und Texturen erkennen, die erst durch das Wachsen der Eiskristalle gebildet wurden. Ihre Existenzfähigkeit macht es aber doch noch plausibler, daß auch im ursprünglich erstarrten Gel ähnliche Gerüste, wenn auch mit feinerem Gefüge ausgebildet sein können.

Bei den thixotropen Gelen von Kaolinit und Montmorillonit kann das Gerüst anschaulich mit einem „Kartenhaus" verglichen werden (4), vgl. Abb. 1. Die Kristallplättchen oder Lamellen des Kaolinits oder Montmorillonits spielen dabei die Rolle der Kartenblätter. In den Hohlräumen des Kartenhauses wird die Flüssigkeit festgehalten. Durch mechanische Kräfte, wie sie z. B. beim Schütteln des Gels zur Wirkung kommen, wird das Gerüst zerstört, und die Kristallplättchen oder Lamellen werden frei beweglich. Das System ist jetzt flüssig. Überläßt man das System der Ruhe, so wandern die Plättchen und drehen sich durch die Brownsche Bewegung so lange, bis sie bei der Berührung wieder miteinander zu dem Kartenhaus „verkleben". Die Bewegung und das Zurruhekommen der Teilchen lassen sich – wie bekannt (5) – im Ultramikroskop beobachten.

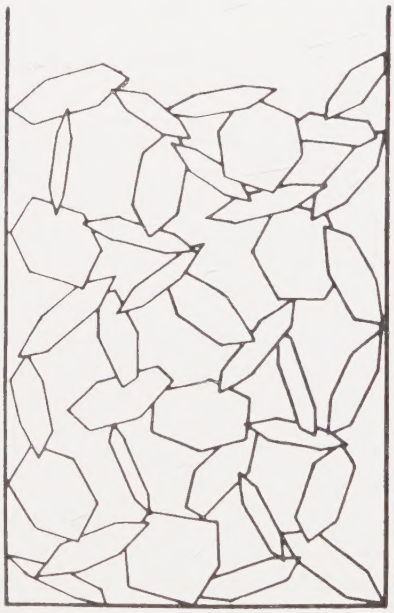


Abb. 1. Schematische Darstellung des „Kartenhaus-Gerüstes" im thixotrop erstarrten Gel von Kaolinit und Montmorillonit

Ohne ein „Verkleben" oder Aneinanderhaften der festen Teilchen im Gerüst ist die Festigkeit der thixotrop versteiften Gele kaum zu erklären. Der Einfluß solcher Haftkräfte zeigt sich auch in der beträchtlichen Änderung des Volumens thixotroper Gele von gleicher Erstarrungszeit, die ein Wechsel der Flüssigkeit oder der Elektrolytlösung bei ungeändertem festem Material hervorrufen kann.

Daraus folgt, daß das Flüssigkeitsvolumen, welches ein thixotrop erstarrtes Gel bei gleicher Erstarrungszeit aufnehmen kann, zunächst von 2 Faktoren abhängt:

1. Von der Gestalt der Teilchen. Z. B. kann das Kartenhaus um so voluminöser gebaut werden, je dünner die Kartenblätter bei gleichem Durchmesser sind.

2. Von der Stärke der Haftkräfte an den Haftstellen der Teilchen im Gerüst.

Wir haben in dieser Arbeit versucht, möglichst zuverlässige Messungen auszuführen, die das Wesen und das Wirken dieser Haftkräfte erkennen lassen. Weil die Ausbildung eines thixotropen Gels ein Vorgang ist, der im größeren Rahmen zu dem Ablauf der Flockung eines Kolloids gehört, glauben wir, damit auch für andere Gebiete der Kolloidforschung einen Beitrag zu liefern.

Der Einfluß der Flüssigkeit oder der Elektrolyte auf die Haftkräfte kann um so ungestörter gemessen werden, je weniger dabei eine Änderung der Gestalt der Teilchen zu befürchten ist. Wir wählten darum für diese Untersuchung als Tonmineral den Kaolinit; denn beim Kaolinit erfolgt auf keinen Fall eine Änderung der Gestalt der plättchenförmigen Kristalle. Stören kann allenfalls nur ein Verkleben mehrerer Kristalle mit den Basisflächen, das die Dicke und die Anzahl der wirksamen Plättchen verändert.

Beim Montmorillonit kann dagegen je nach der Art der Flüssigkeiten oder Elektrolytlösungen durch die innerkristalline Quellung eine sehr verschieden weitgehende Aufteilung der Kristalle in dünnste Lamellen, im Grenzfall sogar in einzelne Silikatschichten erfolgen (6), die zu viel größeren Unterschieden in der Anzahl und der Dicke der Plättchen führt.

Andererseits bietet der Montmorillonit die Möglichkeit, den Verlauf der innerkristallinen Quellung in den verschiedenen Flüssigkeiten oder Elektrolytlösungen durch röntgenographische Messung des Schichtabstandes zu verfolgen. Aus dem Schichtabstand erhält man den Abstand zwischen den Silikatschichten und damit ein Maß für die Stärke und die Art des Zusammenhaltes der Silikatschichten miteinander.

Bei der innerkristallinen Quellung des Montmorillonits liegen zwar die Silikatschichten flach übereinander, während im Gerüst des thixotropen Kaolinitgels jeweils die Ecken und Kanten des einen Kristallplättchens den Kanten oder Flächen der anderen Plättchen gegenüberstehen. In den atomaren Dimensionen braucht dies aber keine allzu verschiedene geometrische Anordnung zu ergeben (vgl. Abb. 6). Auch hatten frühere Untersuchungen (2) gezeigt, daß der Vergleich zwischen der innerkristallinen Quellung des Montmorillonits und der Thixotropie des Kaolinits eine weitgehend gleichlaufende Änderung bei Variation der Elektrolytlösung ergibt. Je größer der Schichtabstand des Montmorillonits war, um so kleiner ergab sich das Thixotropievolumen des Kaolinits. Darum wurde bei den meisten der hier beschriebenen Untersuchungen auch die innerkristalline Quellung des Montmorillonits in den gleichen Flüssigkeiten und Elektrolytlösungen gemessen.

Hier muß darauf hingewiesen werden, daß die Mineralien der Montmorillonitgruppe Unterschiede im Verlauf der innerkristallinen Quellung zeigen, für die wahrscheinlich die Flächendichte der austauschfähigen Kationen zwischen den Silikatschichten einer der bestimmenden Faktoren ist (8) (Tab. 14). Unser Vergleich gilt für den Typ des Montmorillonits, der eine verhältnismäßig geringe Dichte der austauschfähigen Kationen besitzt. Hierzu gehören die hier untersuchten Vorkommen von Geisenheim und Wyoming. Bei diesem Typ führt die innerkristalline Quellung bei austauschfähigen Na-Ionen in verdünnten Natriumsalzlösungen zu einer weitgehenden Aufteilung der Kristalle in sehr dünne Lamellen.

Weil das thixotrope Verhalten der Bentonite besonderes technisches Interesse besitzt, und sich hierbei der Einfluß der Änderung der Gestalt der Teilchen sehr deutlich zeigt, wurde auch das thixotrope Verhalten des Montmorillonits in den verschiedenen Flüssigkeiten und Elektrolytlösungen untersucht.

Weil die Art der austauschfähigen Kationen das thixotrope Verhalten und die innerkristalline Quellung wesentlich beeinflussen, wurden Kaolinit und Montmorillonit soweit wie möglich einheitlich mit je einer bestimmten Art von Kationen belegt. Um in Elektrolytlösungen einen Kationenaustausch zu vermeiden, der die Deutung der Ergebnisse erschwert hätte, wurden die einheitlich belegten Tonmineralien jeweils nur in den Elektrolytlösungen der gleichen Kationen untersucht. Ebenso wurde besondere Sorgfalt auf die Reinheit des Tonminerals, der Flüssigkeiten und der Elektrolytlösungen aufgewendet.

Wir geben hier nur eine kurze Beschreibung der Untersuchungsverfahren und bringen nur die wichtigsten Ergebnisse der Messungen. Ausführliche Angaben finden sich in der Dissertation von R. Fahn, Darmstadt 1953.

Ausgangsmaterial

Kaolin oder Bentonit sind die Namen für Gesteine, die vorwiegend die Tonmineralien Kaolinit oder Montmorillonit enthalten. Es gelang uns, so reines Material auszuwählen, daß die geringfügigen Verunreinigungen sicher keinen größeren Einfluß auf die Meßwerte hatten als die Fehlergrenze der Messung selbst. Wir halten es darum für zweckmäßig, im folgenden die Bezeichnung „Kaolinit" oder „Montmorillonit" anzuwenden.

Um die Thixotropie möglichst genau messen zu können, war es zweckmäßig, einen Kaolinit zu untersuchen, dessen Kristallplättchen große Durchmesser und geringe Dicke besaßen, damit möglichst hohe Werte für die Thixotropie erreicht wurden. Zugleich sollte das Material außer Kaolinit möglichst wenig andere Beimengungen enthalten. Als geeignet erwies sich der

Kolloidkaolin DAB 6 der Boluvit GmbH,

der aus Chodauer Kaolin hergestellt wird. Das untersuchte Material wurde zur Unterscheidung von anderen Lieferungen mit dem Kennzeichen (1949,2) versehen.

Da dieser Kaolin einen besonders in Alkalisalzlösungen erkennbaren *Gehalt an Huminsäuren* besaß, wurde er zweimal mit 6%igem H_2O_2 auf dem Wasserbad eingedampft, um diese weitgehend zu zerstören (9).

Die *Röntgenuntersuchung* ergab neben den Interferenzen des Kaolinits nur geringe Anteile an Glimmer, die unter 5% liegen dürften. Auch die Fraktion $< 1\ \mu$ ließ keine anderen Bestandteile erkennen.

Die *chemische Analyse* des bei 105° getrockneten Materials ergab: Glühverlust 13,6; SiO_2 46,5; Al_2O_3 39,1; TiO_2 0,1; Fe_2O_3 0,3; CaO 0,05; MgO 0,1; K_2O + Na_2O 0,15%; Summe 99,9%. Auch diese Werte bestätigen, daß das Material im wesentlichen als Kaolinit angesehen werden kann.

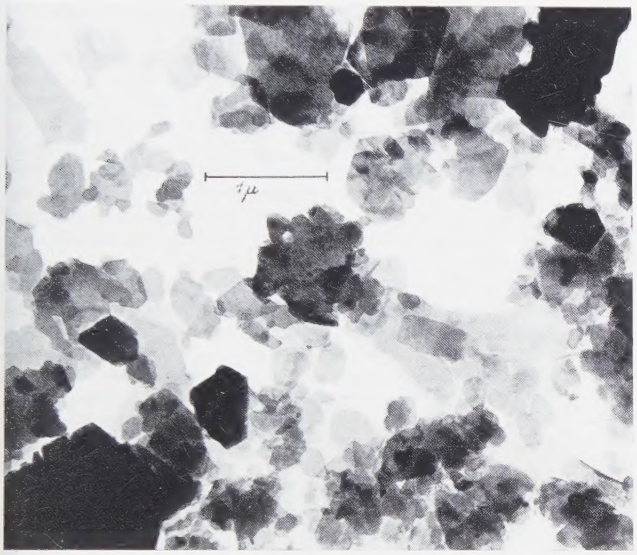


Abb. 2. Elektronenbild des Kolloid-Kaolins DAB 6 der Boluvit GmbH (1949, 2), in dest. H_2O aufgeteilt. Nr. 894/53. Elektronenoptische Vergrößerung 13000 ×

Das *Elektronenbild* (Abb. 2) zeigt, daß der Kaolinit aus verhältnismäßig großen aber dünnen Plättchen bestand und daß diese sich gut aufteilen ließen.

Die *Korngrößenverteilung*, nach Andreasen in dest. H_2O gemessen, ergab je nach der Art der austauschfähigen Kationen etwas verschiedene Ergebnisse. Der Gehalt an Teilchen mit einem Äquivalentradius $< 1\ \mu$ lag zwischen 65 und 85%. Die geringen Unterschiede sprechen wieder dafür, daß der Kaolinit sich stets befriedigend bis in die einzelnen Kristalle aufteilte.

Das *Kationenaustauschvermögen*, nach Hofmann und Giese (10) ermittelt, betrug 10–11 mval/100 g.

Der Kaolinit wurde jeweils mit Li-, Na-, K-, Mg-, Ca- und Ba-Ionen belegt und salzfrei ausgewaschen. Damit bei dieser Behandlung das Gitter der Kaolinitkristalle und ihre Gestalt unbeschädigt blieben, wurde diese Belegung mit *neutralen* Salzlösungen ausgeführt (p_H zwischen 6,6 und 6,9).

Je 400 g Kaolinit wurden in 5 l einer 3n neutralen Lösung von LiCl, NaCl, KCl, $MgSO_4$, $CaCl_2$ und $BaCl_2$ suspendiert und wiederholt aufgeschüttelt. Nach acht Tagen wurde die überstehende klare Lösung abgezogen. Dieses Verfahren wurde solange fortgesetzt, bis in der überstehenden Lösung die ursprünglich am Kaolinit gebundenen Mg- bzw. Ca-Ionen nicht mehr nachweisbar waren. Dann wurde mit dest. H_2O aufgeschüttelt und filtriert. Dieses Auswaschen wurde solange wiederholt, bis alle Salze weitgehend ausgewaschen worden waren. Die Alkali-Kaolinite mußten dabei zuletzt auf Membranfiltern ausgewaschen werden. Schließlich wurden die Kaolinite bei 105° getrocknet.

Dabei ergab sich, daß das *Kationenaustauschvermögen des Li-Kaolinits durch das Trocknen* bei 105° bereits auf 4,5 mval/100 g, also *auf die Hälfte, abgenommen* hatte. Die gleiche Beobachtung beschrieb Greene-Kelly (7). Ähnliches ist bei Li-Montmorillonit bekannt (11). Darum wurde die Darstellung des Li-Kaolinits wiederholt und die Trocknung bei 50° durchgeführt.

Die Tab. 1 bringt das Ergebnis der Untersuchung dieser Kaolinite auf Menge und Art der austauschfähigen Kationen und den Restgehalt an löslichen Salzen. Sie zeigt, daß die einheitliche Belegung zwar nicht immer vollständig, aber doch recht weitgehend gelungen war. Der Gehalt an löslichen Salzen war so gering, daß er für die meisten Messungen vernachlässigt werden konnte. Um aber auch in dest. H_2O saubere Messungen durchführen zu können, wurden die für diese Untersuchungen benötigten Proben der Kaolinite erneut auf Membranfiltern ausgewaschen, bis im wäßrigen Auszug keine löslichen Salze mehr nachzuweisen waren.

Als Montmorillonitmaterial diente für die meisten

Tabelle 1

Gehalt an austauschfähigen Kationen und löslichen Salzen
Kolloid Kaolin der Boluvit GmbH (1949, 2)

Austauschfähige Kationen	Trocken-Temperatur	Gesamtmenge der austauschfähigen Kationen mval/100 g	Reaktion der NH_4Cl-Lösung n. d. Austausch p_H	Ausgetauschte Kationen in der NH_4Cl-Lösung mval/100 g	bestimmt als oder durch	Gehalt an löslichen Salzen mval/100 g
Li	50°	10,4	6,8	11 Li	Li_2SO_4	0,3
Na	105°	11,0	6,7	7,2 Na 1,3 Ca	Flamm. phot. CaC_2O_4	0,2
K	105°	10,9	6,7	7,6 K 2,2 Ca	Flamm. phot. CaC_2O_4	0,25
Mg	105°	11,0	7,0	9,3 Mg	$Mg_2P_2O_7$	0,4
Ca	105°	10,5	6,7	10,5 Ca	CaC_2O_4	0,5
Ba	105°	10,7	6,9	7,5 Ba	$BaSO_4$	0,2

Messungen der

Bentonit von Geisenheim.

Aus bergfrischem Material wurden sorgsam möglichst reine Stücke ausgelesen und von allen erkennbaren Verunreinigungen befreit.

Die *Röntgenuntersuchung* ergab neben den Interferenzen des Montmorillonits nur noch wenige Interferenzpunkte des Quarzes, die einem Anteil von etwa 2% entsprachen.

Das *Kationenaustauschvermögen* betrug 95 mval/100 g.

Chemische Analyse und Kationenaustauschvermögen ergaben bei dem reinen quarzfreien Montmorillonit – mit geringen durch die Lagerstätte bedingten Schwankungen – die *Strukturformel* (8)

$$\{(Mg_{0,37}\,Al_{1,49}\,Fe^{III}{}_{0,17})(OH)_2[Si_{3,86}\,Al_{0,14}\,O_{9,96}]\}^{-0,34} + 0{,}34\ Me^{+}\ austf.$$

Dieser Montmorillonit wurde in entsprechender Weise, wie es oben beim Kaolinit geschildert worden ist, mit neutralen Salzlösungen einheitlich mit Li-, Na-, K-, Mg-, Ca- oder Ba-Ionen belegt und salzfrei ausgewaschen.

Für einige Untersuchungen wurde der

Bentonit von Wyoming

herangezogen. Dabei stand ein Material zur Verfügung, das noch aus dem Jahre 1934 stammte und (wahrscheinlich von Natur) austauschfähige Na-Ionen enthielt.

Die *Röntgenuntersuchung* ergab neben den Interferenzen des Montmorillonits die kontinuierlichen Interferenzlinien von feinem Quarz in einer Menge von etwa 12%.

Das *Kationenaustauschvermögen* betrug 90 mval/100 g. Die austauschfähigen Kationen bestanden zu etwa 65 mval aus Na-Ionen und sonst aus Ca- und Mg-Ionen.

Für die Montmorillonite von Wyoming werden von Ross und Hendricks (12) je nach der Lagerstätte etwas verschiedene Strukturformeln angegeben. Die Mengen der austauschfähigen Kationen pro Formeleinheit liegen dabei nicht sehr weit von der des Montmorillonits von Geisenheim entfernt. Bei den beiden Montmorilloniten von Geisenheim und Wyoming ist die Flächendichte der austauschfähigen Kationen zwischen den Silikatschichten ähnlich. Dem entspricht ein ähnlicher Verlauf der innerkristallinen Quellung bei beiden Montmorilloniten.

Untersuchungsmethoden

Thixotropie: Als einfaches und anschauliches Maß wurde in Anlehnung an das Verfahren von H. G. F. Winkler (13) das Volumen Flüssigkeit (in ml) gemessen, bei dem mit einer geeigneten Menge des Feststoffes (in g) ein Gel erhalten wurde, das in Glasröhren von 18 mm lichter Weite beim Schütteln flüssig wurde und in 6 sec soweit erstarrte, daß das Gel beim zügigen Umkehren des Rohres nicht mehr ausfloß. Der Kürze halber werden wir den so erhaltenen Wert im folgenden des öfteren als „*Thixotropievolumen*" bezeichnen. Die deutlichen Unterschiede der gemessenen Werte in Abhängigkeit von der Art der Flüssigkeit zeigten die Brauchbarkeit dieser Methode.

Die Flüssigkeit wurde aus einer geeichten Halbmikrobürette zugegeben. Das Aufschütteln erfolgte von Hand. Vor der Zugabe der letzten Tropfen Flüssigkeit wurde das Gel mindestens 24 Std. sich selbst überlassen, um sich auszugleichen. Die gesamte Dauer des Schüttelns betrug 5–8 Min.

Bei den Gelen des Kaolinits genügten meist einige Tropfen der Flüssigkeit, um die Erstarrungszeit bedeutend zu verändern. Unter sorgfältiger Einhaltung der Versuchsbedingungen konnte in wäßrigen Lösungen eine Reproduzierbarkeit von ± 5% der gemessenen Werte erreicht werden. Bei Montmorillonit-Gelen mit großem Flüssigkeitsgehalt ändert sich die Erstarrungszeit nur langsam mit der Flüssigkeitsmenge (14). Bei diesen Messungen war deswegen die Fehlergrenze größer.

Sedimentvolumen: Läßt man aufgeschüttelte Suspensionen von Kaolinit oder Montmorillonit in der Ruhe sedimentieren, so erfolgt in geeigneten Flüssigkeiten oder in geeigneten wäßrigen Elektrolytlösungen anstelle der diffusen Stokesschen Sedimentation eine Flockung, bei der sich das Sediment mit scharfer Grenze von der klaren überstehenden Lösung trennt. Die Sedimentation kommt nach langer Standzeit praktisch zu einem Ende. Das danach mehr oder weniger voluminöse Sediment zeigt oftmals eine auffallend gleichmäßige Dichte von oben nach unten.

In voluminösen Sedimenten dieser Art ist gleichfalls ein Gerüst aus den Teilchen des Feststoffes ausgebildet (4), welches der Schwerkraft Widerstand leistet und die Sedimentation verzögert. Das Sediment zeigt je nach seinem Volumen mehr oder weniger ausgeprägte thixotrope Eigenschaften (15). Man kann das Sediment als ein verdünntes thixotropes Gel mit sehr langer Erstarrungszeit betrachten. Das Volumen des Sedimentes gibt ein Maß dafür, wie weiträumig ein Gerüst gebaut werden kann, das gegenüber der in der Flüssigkeit wirksamen Schwerkraft lange Zeit stabil ist. Darum wurde zum Vergleich in vielen Fällen auch dieses „Sedimentvolumen" gemessen.

Zur Messung wurde eine geeignete Menge des Kaolinits mit einer genügenden Menge Flüssigkeit (meist 2 g auf 50 ccm oder 4 g auf 100 ccm) in Meßzylindern von gleicher Weite 24 Std. auf einer Schüttelmaschine aufgeschüttelt und dann an einem temperaturkonstanten und erschütterungsfreien Ort aufgestellt. Das Sedimentvolumen wurde nach einer Standzeit von 3 Wochen gemessen. Die Reproduzierbarkeit betrug etwa ± 5% des gemessenen Wertes.

Zur *Messung der Temperaturabhängigkeit* der Thixotropie und des Sedimentvolumens wurden die Glasröhrchen oder Meßzylinder in einen mit Wasser gefüllten Thermostaten gestellt. Das Sedimentvolumen wurde im Thermostaten abgelesen. Bei der Messung der Thixotropie wurde die Temperatur des Thermostaten etwas niedriger oder höher eingestellt, um die Temperaturänderung zu kompensieren, die beim Herausnehmen und Schütteln unvermeidlich erfolgte.

Messungen in nichtwäßrigen Flüssigkeiten: Bei allen Messungen in nichtwäßrigen Flüssigkeiten wurde besonders darauf geachtet, daß die Gegenwart von Wasser sowohl im Ton wie in der verwendeten Flüssigkeit ausgeschlossen worden war. Es ist bekannt, daß gelegentlich schon ganz geringe Anteile an Wasser das thixotrope Verhalten von hydrophilen Stoffen beträchtlich verändern (16).

Die bei 105° getrockneten Tone wurden mit absolutem Alkohol so oft ausgeschüttelt, bis im Alkohol mit $CuSO_4$ kein Wasser mehr nachweisbar war. Der Alkohol wurde bei 110° entfernt und der Ton unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit aufbewahrt. Die nichtwäßrigen Flüssigkeiten wurden unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit wiederholt destilliert. Die Alkohole wurden vor dieser Destillation mit Natrium entwässert.

Die Einwaage der Tone und die Zugabe der ersten Anteile der Flüssigkeit erfolgte in einem mit P_2O_5 ausgetrockneten, luftdichten Kasten, der von außen durch Gummihandschuhe zugänglich war.

Zur Messung dienten Glasrohre und Meßzylinder mit eingeschliffenem Stopfen. Verluste an Flüssigkeit durch Verdampfen durch den Schliff wurden durch Wägung ermittelt und in Rechnung gestellt.

Die Reproduzierbarkeit der gemessenen Thixotropievolumina war bei den Kaolinitgelen mit großem Flüssigkeitsgehalt (mehr als 20 ml/3 g), z. B. mit Xylol, Toluol, Hexan, Benzol, schlechter, so daß die Fehlergrenze bis zu 2 ml/3 g Ton betrug. Das gleiche gilt für die Messung der Sedimentvolumina in diesen Flüssigkeiten.

Bei den Messungen der Thixotropie und des Sedimentvolumens in *Erdalkalihydroxydlösungen* wurde mit der entsprechenden Vorsicht verfahren, um den Zutritt von CO_2 aus der Luft u. a. auszuschließen.

Der *Schichtabstand des Montmorillonits* wurde in einer Röntgenkammer mit einem Durchmesser von $\frac{360}{\pi}$ mm gemessen, der Primärstrahl war soweit ausgeblendet, daß die Interferenzen bis zu $d = 30$ Å gemessen werden konnten. Für die wichtigsten Messungen wurde eine Kleinwinkelkammer (17) benutzt, welche die Interferenzen bis zu $d = 150$ Å erfaßte. Das Zeichen ∞ für den Schichtabstand bedeutet, daß auch in der Kleinwinkelkammer keine deutliche Interferenz des Schichtabstandes mehr sichtbar war.

Zu den Röntgenaufnahmen unter wäßrigen Elektrolytlösungen wurden die thixotropen Suspensionen in geöffnete Markröhrchen von 0,3 mm Durchmesser eingesaugt. Die Markröhrchen wurden an den Enden abgeschmolzen und zur weiteren Sicherheit gegen Verdunsten oder Feuchtigkeitszutritt in Markröhrchen von 0,5 mm Durchmesser gebracht, die abermals abgeschmolzen und mit Picein abgedichtet wurden.

Wenn zum Vergleich die verschiedenen Flüssigkeiten durch die Kapillarkräfte in die mit getrocknetem Na- bzw. Ca-Montmorillonit gefüllten Markröhrchen eingesaugt wurden, ergaben sich dieselben Schichtabstände.

Zu den Röntgenaufnahmen unter den nichtwäßrigen Flüssigkeiten wurden die Proben im Trockenkasten mit den wasserfreien Flüssigkeiten verrieben und in Glaskapillaren aufgesaugt. Um die Bildung von Wasserdampf durch die Flammengase im Trockenkasten zu vermeiden, erfolgte das Abschmelzen der Kapillaren an einem elektrisch zum Glühen erhitzten Platindraht.

Zur *Messung der Benetzbarkeit* wurden die Kaolinitproben unter gleichmäßigem Druck mit einem Kupferstempel in dickwandige Glaskapillaren von 2 mm lichter Weite gepreßt. Die gefüllten Kapillaren wurden 30 mm tief in die betreffende Flüssigkeit getaucht und die Steighöhe der Flüssigkeit in der mit Kaolinit gefüllten Kapillare nach dem Einstellen des Endwertes (nach 5 bis 180 Minuten) gemessen und mit der Steighöhe in kaolinitfreien Kapillaren verglichen. Als *„Benetzungshöhe"* wurde die Differenz des Flüssigkeitsstandes in den mit Kaolinit gefüllten und in den kaolinitfreien Kapillaren gemessen. Für Flüssigkeiten, welche den Kaolinit schlecht benetzten, ergaben sich dabei negative Höhen, für gut benetzende Flüssigkeiten positive Werte.

Ergebnisse in nichtwäßrigen Flüssigkeiten

H. G. F. Winkler (13) hat gezeigt, daß Kaolin in unpolaren Flüssigkeiten, wie Hexan oder Benzol, sehr viel voluminösere thixotrope Gele mit gleicher Erstarrungszeit bilden kann als in Wasser oder in Alkoholen.

Für das Sedimentvolumen gilt nach K. L. Wolf (18) ähnliches allgemein für feste Teilchen, die im Ionengitter kristallisieren oder sonstwie Ionenbindungen enthalten.

Dieses Ergebnis bestätigen unsere Untersuchungen (vgl. Tab. 2 und 3), bei denen die Anwesenheit von Wasser mit besonderer Sorgfalt ausgeschlossen worden war.

Tabelle 2

Thixotropie, Sedimentvolumen, Benetzungshöhe und Schichtabstand in verschiedenen Flüssigkeiten

	Ca-Kaolinit (Kolloid Kaolin DAB 6)			Ca-Montmorillonit (Geisenheim)	
Flüssigkeit	Flüssigkeitsgehalt des thixotropen Gels	Sedimentvolumen nach 3 Wochen	„Benetzungshöhe" in Kapillaren mit einer l. Weite von 2 mm	Schichtabstand unter der Flüssigkeit	Flüssigkeitsgehalt des thixotropen Gels
	ml/3 g	ccm/3 g	mm	Å	ml/3 g
Xylol	26	32	— 5	10,1	2,9
Toluol	24	29	— 3	10,1	3,0
Hexan	22	29	— 3	10,6	3,0
Benzol	22	32	— 2	10,5	3,0
Tetrachlorkohlenstoff	20	35	0	10,5	2,9
Nitrobenzol	16	29	+ 5	10,6	4,1
Chloroform	15	32	+ 4	11,1	3,2
Anilin	8	15	ca. + 13	15,6	3,3
Wasser	7	23	ca. + 16	20,0	10,2

Tabelle 3

Thixotropie, Sedimentvolumen, Benetzungshöhe und Schichtabstand in verschiedenen Flüssigkeiten

	Na-Kaolinit (Kolloid Kaolin DAB 6)			Na-Montmorillonit (Wyoming)	
Flüssigkeit	Flüssigkeitsgehalt des thixotropen Gels	Sedimentvolumen nach 3 Wochen	„Benetzungshöhe" in Kapillaren mit einer l. Weite von 2 mm	Schichtabstand unter der Flüssigkeit	Flüssigkeitsgehalt des thixotropen Gels
	ml/3 g	ccm/3 g	mm	Å	ml/3 g
Xylol	22	26	— 10	9,6	4,2
Toluol	20	26	— 8	9,6	4,3
Hexan	20	26	— 10	9,7	5,1
Benzol	19	29	— 4	9,6	3,6
Tetrachlorkohlenstoff	15	27	— 2	9,6	4,1
Nitrobenzol	14	27	+ 2	9,7	2,6
Chloroform	14	27	+ 1	9,7	3,6
Anilin	8	14	ca. + 13	9,7	3,0
Wasser	3,5	11	ca. + 21	∞	41,5

Der Gang der Werte in der Reihe der Flüssigkeiten von Xylol bis Wasser ergibt im Vergleich mit unserer hier angewendeten Methode zur Messung der Benetzbarkeit, daß, von unwesentlichen Störungen abgesehen, das Thixotropievolumen des Kaolinits um so größer ist, je schlechter die Flüssigkeit ihn benetzt. Dies hatten wir schon früher (2) auf Grund der

Tabelle 4

Thixotropie, Sedimentvolumen, Reibungsbeiwert (19) und Schichtabstand in Alkoholen verschiedener Kettenlänge

Flüssigkeit	Ca-Kaolinit (Kolloid Kaolin DAB 6) Flüssigkeitsgehalt des thixotropen Gels	Sedimentvolumen nach 3 Wochen	Reibungsbeiwert (Ramsauer) Glas-Glas	Ca-Montmorillonit (Geisenheim) Schichtabstand unter der Flüssigkeit	Flüssigkeitsgehalt des thixotropen Gels
	ml/3 g	ccm/3 g	$\mu = \frac{R}{P}$	Å	ml/3 g
Methanol	12	29	0,25	17,0	6,0
Äthanol	12	29	0,19	17,6	5,8
iso-Propanol	11	24	0,245	14,5	4,4
n-Propanol	7	18	0,145	10,1	4,0
iso-Butanol	6	9	—	10,2	3,3
n-Butanol	5,5	15	0,12	10,1	3,4
iso-Pentanol	4,5	8	—	11,0	3,9
n-Oktanol	4,0	9	0,065	10,9	?[1])

[1]) Infolge Schaumbildung stark streuende Werte.

Tabelle 5

Thixotropie, Sedimentvolumen, Reibungsbeiwert (19) und Schichtabstand in Alkoholen verschiedener Kettenlänge

Flüssigkeit	Na-Kaolinit (Kolloid Kaolin DAB 6) Flüssigkeitsgehalt des thixotropen Gels	Sedimentvolumen nach 3 Wochen	Reibungsbeiwert (Ramsauer) Glas-Glas	Na-Montmorillonit (Wyoming) Schichtabstand unter der Flüssigkeit	Flüssigkeitsgehalt des thixotropen Gels
	ml/3 g	ccm/3 g	$\mu = \frac{R}{P}$	Å	ml/3 g
Methanol	3,0	7	0,25	16,2	3,9
Äthanol	3,5	9	0,19	16,0	3,0
iso-Propanol	8,5	18	0,245	13,7	3,0
n-Propanol	3,0	11	0,145	13,2	2,9
iso-Butanol	3,5	6	—	9,8	2,5
n-Butanol	3,0	6	0,12	9,8	2,7
iso-Pentanol	3,0	8	—	9,8	2,4
n-Oktanol	2,5	7	0,065	9,6	2,4

wenigen in der Literatur bekannten Werte über die Benetzbarkeit vermutet.

Der Schichtabstand zeigt, daß die innerkristalline Quellung in diesen Flüssigkeiten, mit Ausnahme von Wasser und Anilin, nicht erfolgt oder bei sehr kleinen Werten des Schichtabstandes stehen bleibt. Dies legt den Schluß nahe, daß in den Flüssigkeiten von Xylol bis Chloroform die Kristallplättchen des Kaolinits sich im Gerüst soweit wie möglich direkt berühren.

Es ist also anzunehmen, daß das Kaolinitgerüst in diesen Flüssigkeiten durch Haftkräfte zusammengehalten wird, die direkt zwischen den sich unmittelbar berührenden festen Teilchen wirken. Je schlechter die Flüssigkeit den Kaolinit benetzt, um so weniger kann sie dieses Aneinanderhaften stören. Je besser sie benetzt, um so länger kann sie während der Erstarrung die Ausbildung von Haftstellen zwischen den Teilchen verhindern, so daß das Gel dichter und also weniger voluminös sein muß, um in der gleichen Zeit ein Gerüst von der verlangten Festigkeit zu bilden.

Das Sedimentvolumen des Kaolinits zeigt in großen Zügen einen ähnlichen Gang wie die Thixotropie. Für die Streuung der Werte ist zum Teil das verschiedene spezifische Gewicht der Flüssigkeit verantwortlich. Es ist aber auch zu beachten, daß das Sedimentvolumen nur wenig größere Werte gibt als das Volumen der festen thixotropen Gele. Die absolute Größe beider Volumina spricht dafür, daß bei den an der Spitze der Tabelle stehenden Kohlenwasserstoffen das Volumen schon nahe an die Grenze herankommt, die das Kartenhaus bei der gegebenen Größe und Gestalt der Kaolinitplättchen höchstens erreichen kann.

Beim Montmorillonit sind die Volumina der thixotropen Gele in den nichtwäßrigen Flüssigkeiten durchweg sehr klein. Auch hier sind unsere Ergebnisse im Einklang mit Messungen von H. G. F. Winkler (13). Die bekannten extrem hohen Werte werden erst bei Na-Montmorillonit in Wasser erreicht, weil nur hier die innerkristalline Quellung so weit geht, daß die sonst verhältnismäßig dicken Plättchen in dünnste Lamellen zerteilt werden. Diese Aufteilung zeigt sich im Röntgenbild darin, daß die Interferenz des Schichtabstandes unsichtbar wird, wie es das Zeichen ∞ in der Tabelle anzeigt.

In der Reihe der Alkohole gab der Versuch, die Benetzungshöhe zu messen, keine reproduzierbaren Werte. Darum wurden hier Messungen von Ramsauer (19) über den Reibungswert von Glas an Glas unter den verschiedenen Alkoholen herangezogen. Aus diesem Reibungsbeiwert läßt sich vergleichsweise vermuten, wie schwer oder leicht die Kaolinitplättchen an den Berührungsstellen des Gerüstes aneinander vorbeigleiten können.

Das Volumen der thixotropen Gele und das Sedimentvolumen sinken bei Ca-Kaolinit deutlich mit steigender Kettenlänge der Alkohole, wie dies auch H. G. F. Winkler

(13) fand. Bei Na-Kaolinit sind fast alle Werte sehr niedrig und lassen keine deutlichen Unterschiede erkennen. Den gleichen Gang wie das Thixotropie- und Sedimentvolumen des Ca-Kaolinits zeigt der Reibungsbeiwert. Wahrscheinlich wirken die Alkohole ähnlich einem Schutzkolloid, indem sie sich mit der polaren OH-Gruppe an die Oberfläche der Kaolinitplättchen legen, während die Kohlenwasserstoffreste nach außen gerichtet sind. Dieser Überzug erschwert das Verkleben der Kaolinitplättchen zum Gerüst um so mehr, je länger die Kohlenwasserstoffkette ist, da die nach außen gerichteten Kohlenwasserstoffreste auf ihresgleichen nur geringe zwischenmolekulare Kräfte ausüben.

Diese Schutzkolloidwirkung wurde bei Oktanol gesondert untersucht. Die Tab. 6 läßt deutlich erkennen, daß schon geringe Zusätze von Oktanol zu organischen Flüssigkeiten genügen, um die Thixotropie des Kaolinits zum Verschwinden zu bringen.

Tabelle 6

Verflüssigung thixotroper Gele von Kaolinit (Kolloid Kaolin DAB 6) durch Zugabe von Oktanol

a) *Ca-Kaolinit*

Flüssigkeit	Flüssigkeitsgehalt des thixotropen Gels ml/3 g	Erstarrungszeit des thixotropen Gels sec	Zugabe von Oktanol ml	Erstarrungszeit nach Zugabe des Oktanols sec
Xylol	21,5	< 1	0,14	∞
Hexan	21,5	2	0,08	∞
Benzol	19,5	< 1	0,4	∞
CCl_4	18,0	1	0,06	∞
Chloroform	12,5	1	1,2	∞

b) *Na-Kaolinit*

Flüssigkeit	Flüssigkeitsgehalt des thixotropen Gels ml/3g	Erstarrungszeit des thixotropen Gels sec	Zugabe von Oktanol ml	Erstarrungszeit nach Zugabe des Oktanols sec
Xylol	20,0	< 1	0,08	∞
Hexan	18,5	2	0,05	∞
Benzol	15,0	< 1	0,3	∞
CCl_4	13,5	1	0,06	∞
Chloroform	9,0	< 1	1,3	∞

Die innerkristalline Quellung des Montmorillonits erfolgt nur in den niederen Alkoholen und geht auch hier nur bis zu einer Grenze, deren Betrag vermuten läßt, daß nur eine geringfügige Aufteilung in dünnste Lamellen erfolgt. Bei den höheren Alkoholen verhindert die lange Kette des Kohlenwasserstoffrestes das Eindringen zwischen die Silikatschichten. Der geringen oder ganz unterbleibenden Aufteilung durch die innerkristalline Quellung folgen die niedrigen Werte für das Thixotropievolumen.

Ergebnisse in wäßrigen Elektrolytlösungen

Um den sehr bedeutenden und störenden Einfluß auszuschließen, den ein Umtausch der Kationen auf die Thixotropie und das Sedimentvolumen ausübt, wurden die einheitlich mit Li-, Na-, K-, Mg-, Ca-, Ba-Ionen belegten Tonmineralien stets in den Elektrolytlösungen der jeweils gleichen Kationen untersucht.

Die Kurven in den Abb. 3 und 4 zeigen, daß bei allen Alkalikaoliniten (Li-, Na-, K-Kaolinit) sowohl der Flüssigkeitsgehalt der gleich schnell erstarrenden thixotropen Gele wie das Sedimentvolumen stark mit der Konzentration der Elektrolytlösung ansteigen, während beide Werte bei den Erdalkalikaolinen (Mg-, Ca-, Ba-Kaolinit) sich mit der Konzentration der Lösung nur wenig ändern und eine beträchtliche Höhe einhalten. Eine Ausnahme bewirken nur die Lösungen der Erdalkalihydroxyde [$Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$], in denen die Werte wieder mit der Konzentration deutlich ansteigen. Davon abgesehen bleibt der Einfluß der Anionen gering. Die Lösungen von Chloriden, Jodiden und Perchloraten wirken ähnlich. Der große Unterschied in der Polarisierbarkeit der J- und ClO_4-Ionen hat keinen deutlichen Einfluß. Bei den Alkalielektrolyten ist der Kurvenverlauf in den Lösungen der stark alkalischen Hydroxyde nur bei 0,002–0,02 n Lösungen niedriger als in den neutralen Alkalisalzlösungen.

Der Einfluß der Temperatur auf die Thixotropie und das Sedimentvolumen wurde in den Lösungen der Chloride durch Messung bei 1,5°, bei 20° und bei 60° C untersucht. Der Flüssigkeitsgehalt der thixotropen Gele lag bei 60° C meist etwas höher als bei 20° C. Das gleiche Ergebnis erhielt H. G. F. Winkler bei Montmorillonit (13). Bei 1,5° C blieben die Werte innerhalb der Fehlergrenze die gleichen wie bei 20° C. Insgesamt waren die Unterschiede so gering, daß von einer Wiedergabe der Meßwerte abgesehen werden soll.

Beim Sedimentvolumen waren die Unterschiede deutlicher (Abb. 5), doch überschneiden sich bei den Alkalikaoliniten die Kurven. Bei den Erdalkalikaoliniten ist das Ergebnis eindeutig: Die Sedimentvolumina sind um so höher, je höher die Temperatur ist.

Die Zunahme des Flüssigkeitsgehaltes der thixotropen Gele mit der Temperatur ließe sich durch eine Zunahme der Erstarrungs-

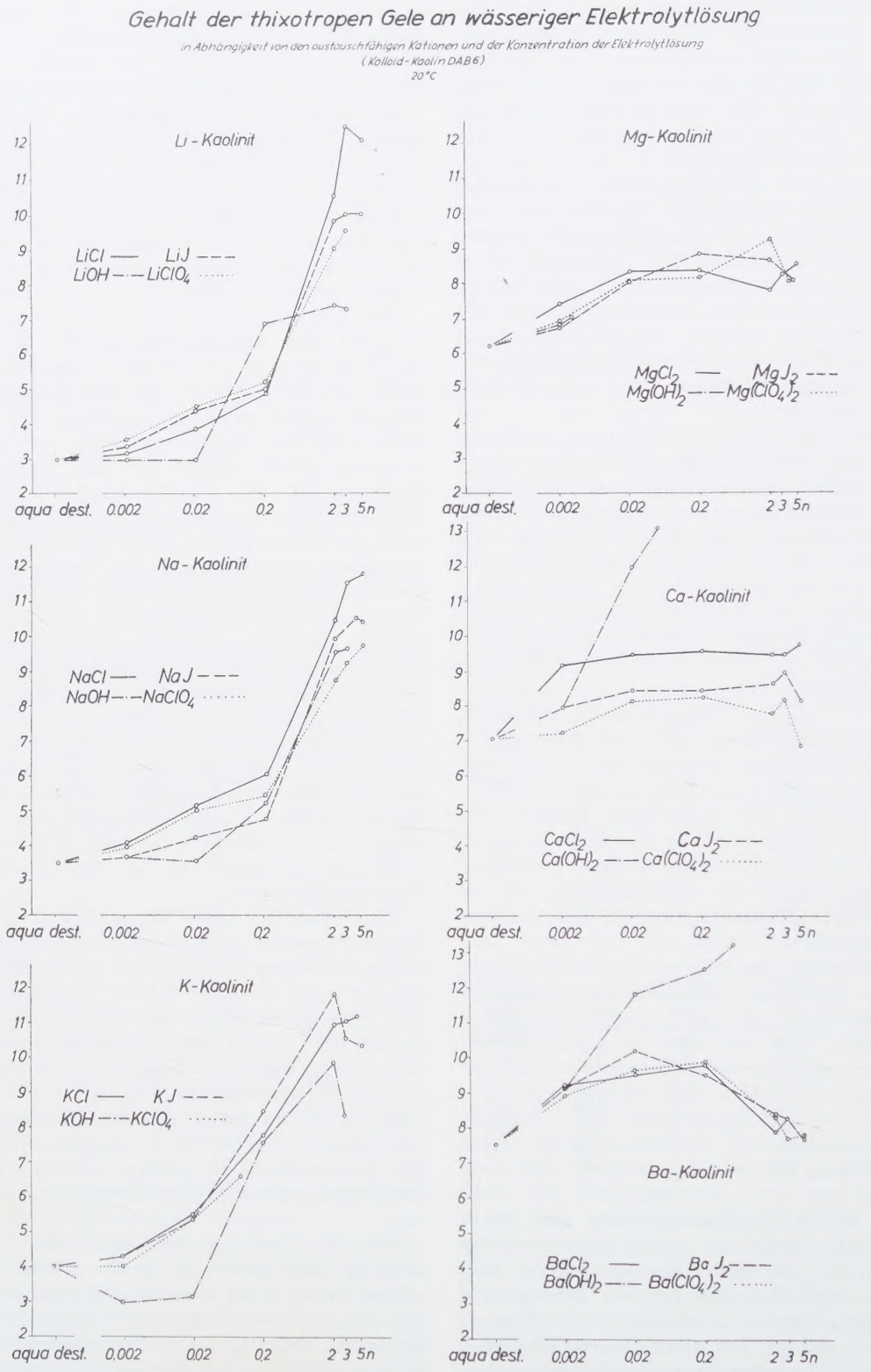

Gehalt der thixotropen Gele an wässeriger Elektrolytlösung
in Abhängigkeit von den austauschfähigen Kationen und der Konzentration der Elektrolytlösung
(Kolloid-Kaolin DAB 6)
20°C
Li-Kaolinit
LiCl —— LiJ – – –
LiOH —·— LiClO4 ·····
Mg-Kaolinit
MgCl2 —— MgJ2 – – –
Mg(OH)2 —·— Mg(ClO4)2 ·····
Na-Kaolinit
NaCl —— NaJ – – –
NaOH —·— NaClO4 ·····
Ca-Kaolinit
CaCl2 —— CaJ2 – – –
Ca(OH)2 —·— Ca(ClO4)2 ·····
K-Kaolinit
KCl —— KJ – – –
KOH —·— KClO4 ·····
Ba-Kaolinit
BaCl2 —— BaJ2 – – –
Ba(OH)2 —·— Ba(ClO4)2 ·····
aqua dest. 0.002 0.02 0.2 2 3 5n
Ordinate: Volumen der Elektrolytlösung im thixotropen Gel in ml/3g Kaolin
Abszisse: Konzentration der Lösung in Normalitäten

Abb. 3

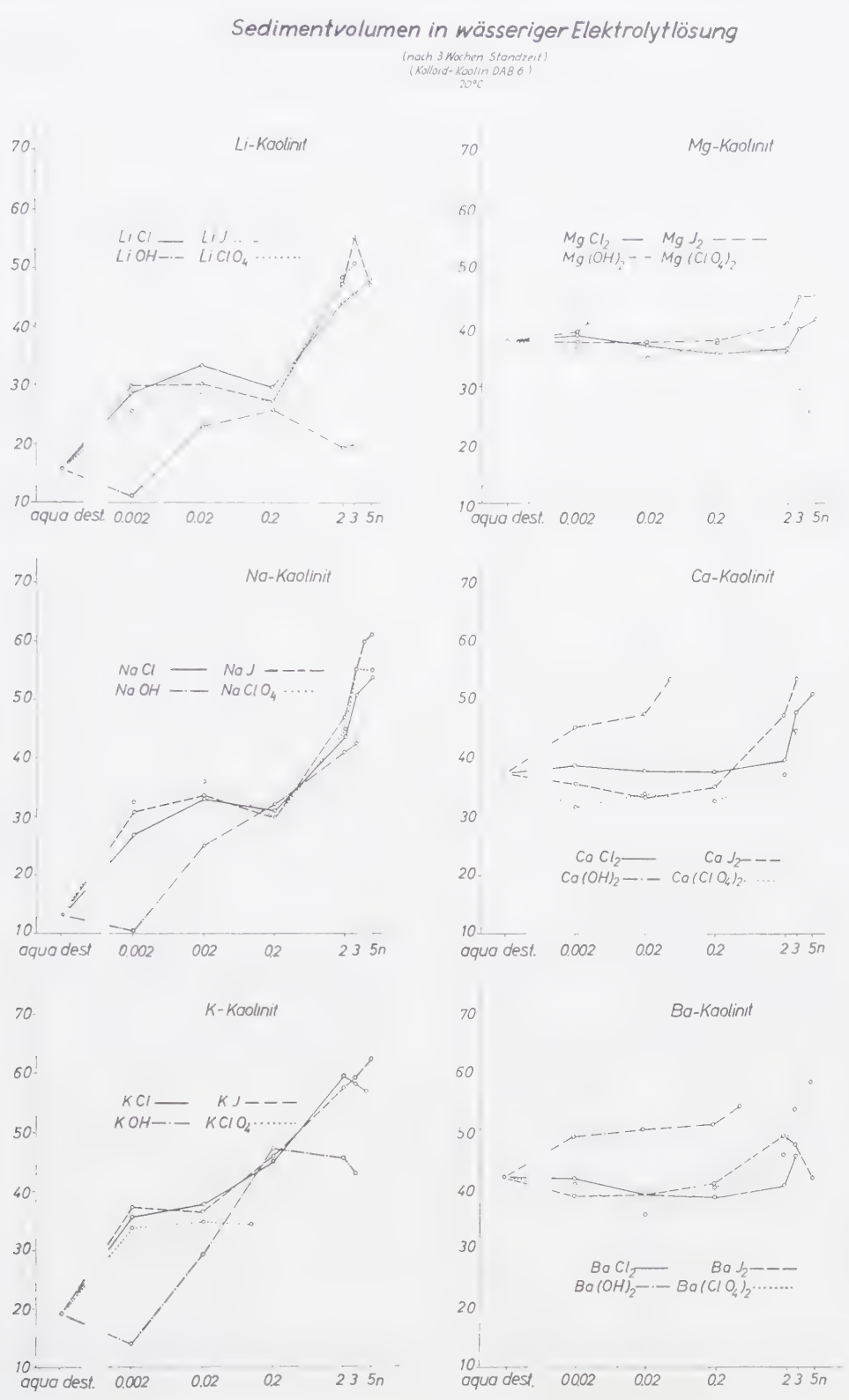

Sedimentvolumen in wässeriger Elektrolytlösung
(nach 3 Wochen Standzeit)
(Kolloid-Kaolin DAB 6)
20°C
Li-Kaolinit
Li Cl —— Li J .. -
Li OH —·— Li Cl O4 .....
Mg-Kaolinit
Mg Cl2 —— Mg J2 — — —
Mg (OH)2 - - Mg (Cl O4)2
Na-Kaolinit
Na Cl —— Na J — — —
Na OH —·— Na Cl O4 .....
Ca-Kaolinit
Ca Cl2 —— Ca J2 — —
Ca (OH)2 —·— Ca (Cl O4)2 ....
K-Kaolinit
K Cl —— K J — — —
K OH —·— K Cl O4 .....
Ba-Kaolinit
Ba Cl2 —— Ba J2 — — —
Ba (OH)2 —·— Ba (Cl O4)2 .....
70
60
50
40
30
20
10
aqua dest. 0.002 0.02 0.2 2 3 5n
Ordinate: Sedimentvolumen in cm³ von 4 g Kaolin in 100 cm³ Lösung
Abszisse: Konzentration der Lösung in Normalitäten

Abb. 4

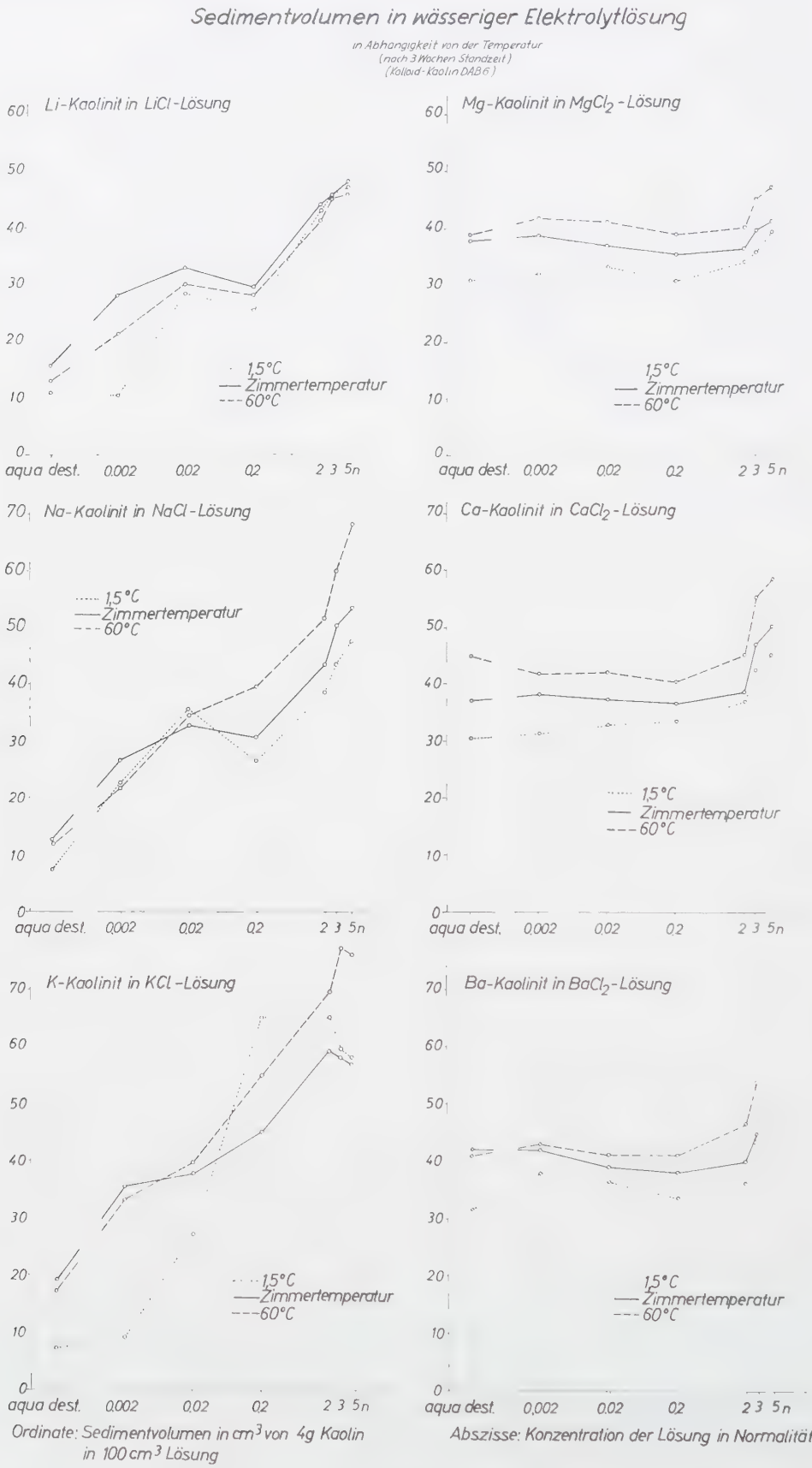

Sedimentvolumen in wässeriger Elektrolytlösung
in Abhängigkeit von der Temperatur
(nach 3 Wochen Standzeit)
(Kolloid-Kaolin DAB 6)
Li-Kaolinit in LiCl-Lösung
Mg-Kaolinit in MgCl2-Lösung
Na-Kaolinit in NaCl-Lösung
Ca-Kaolinit in CaCl2-Lösung
K-Kaolinit in KCl-Lösung
Ba-Kaolinit in BaCl2-Lösung
1,5°C
Zimmertemperatur
60°C
aqua dest. 0,002 0,02 0,2 2 3 5n
Ordinate: Sedimentvolumen in cm3 von 4g Kaolin in 100 cm3 Lösung
Abszisse: Konzentration der Lösung in Normalitäten

Abb. 6

Tabelle 7

Flüssigkeitsgehalt des thixotropen Gels von Kaolinit (Kolloid Kaolin DAB 6) und Schichtabstand von Montmorillonit (Bentonit von Geisenheim) in Abhängigkeit von den austauschfähigen Kationen und von der Konzentration der wäßrigen Lösung der Chloride

		Konzentration der Lösung				
		dest. H_2O	0,002 *n*	0,02 *n*	0,2 *n*	2 *n*
Li-Kaolinit in LiCl-Lösung	Flüssigkeitsgehalt ml/3 g	3,0	3,2	3,9	4,9	10,5
Li-Montmorillonit in LiCl-Lösung	Schichtabstand Å	∝	∝	∝	∝	17,5
Na-Kaolinit in NaCl-Lösung	Flüssigkeitsgehalt ml/3 g	3,5	4,1	5,2	6,1	10,5
Na-Montmorillonit in NaCl-Lösung	Schichtabstand Å	∝	∝	∝	∝	16,8
K-Kaolinit in KCl-Lösung	Flüssigkeitsgehalt ml/3 g	4,0	4,3	5,5	7,8	11,0
K-Montmorillonit in KCl-Lösung	Schichtabstand Å	∞	∞	∞	∞	13,0
Mg-Kaolinit in $MgCl_2$-Lösung	Flüssigkeitsgehalt ml/3 g	6,2	7,4	8,3	8,3	7,7
Mg-Montmorillonit in $MgCl_2$-Lösung	Schichtabstand Å	20,5	20,5	20,5	20,0	19,5
Ca-Kaolinit in $CaCl_2$-Lösung	Flüssigkeitsgehalt ml/3 g	7,1	9,2	9,5	9,6	9,5
Ca-Montmorillonit in $CaCl_2$-Lösung	Schichtabstand Å	20,0	20,0	19,8	19,5	19,2
Ba-Kaolinit in $BaCl_2$-Lösung	Flüssigkeitsgehalt ml/3 g	7,5	9,2	9,5	9,7	7,9
Ba-Montmorillonit in $BaCl_2$-Lösung	Schichtabstand Å	20,0	20,0	19,8	19,5	19,6

geschwindigkeit erklären (20). Vielleicht gilt das gleiche auch für das Sedimentvolumen. Doch können in beiden Fällen noch andere Ursachen mitwirken, so daß wir vorläufig von einer Deutung absehen wollen.

Die Tab. 7 bringt den Vergleich der Flüssigkeitsgehalte der thixotropen Kaolinitgele mit dem Schichtabstand des Montmorillonits (von Geisenheim) in den Lösungen der Chloride. Wie bei unserer früheren Untersuchung (2) bestätigen auch die jetzt noch sorgfältiger ausgeführten Messungen, daß großen Schichtabständen kleine Thixotropievolumina entsprechen und umgekehrt. Das verschiedene Verhalten der Alkali- und Erdalkalikaolinite gegenüber der Änderung der Konzentration der Lösung findet bis in die Einzelheiten sein Gegenstück im Schichtabstand des Montmorillonits.

Zur Ergänzung dieser Ergebnisse bringen die folgenden Tab. 8–13 den Vergleich des Thixotropievolumens von Kaolinit

Tabelle 8

Schichtabstand und Flüssigkeitsgehalt des thixotropen Gels von Na-Montmorillonit (Bentonit von Geisenheim) im Vergleich mit Na-Kaolinit (Kolloid Kaolin DAB 6) in Abhängigkeit von der Konzentration einer NaCl-Lösung

		Konzentration der Lösung in *n*								gesättigte Lösung ca. 5 *n*
		dest. H_2O	0,002	0,02	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0	2,0	
Na-Kaolinit in NaCl-Lösung	Flüssigkeitsgehalt ml/3 g	3,5	4,1	5,2	6,1	6,4	6,9	7,9	9,7	10,7	(15)
Na-Montmorillonit in NaCl-Lösung	Schichtabstand[1]) Å	∞	∞	∞	∞	∞	19,8	19,6	19,1	16,6	15,6
Na-Montmorillonit in NaCl-Lösung	Flüssigkeitsgehalt ml/3 g	38	30	43	37	31	29	23	17	15	(7)

[1]) Die Röntgenkammer gestattete eine Auflösung der Röntgeninterferenzen bis $d = 150$ Å. Die Intensität der Interferenz des Schichtabstandes wurde von 2 *n* bis 0,4 *n*-Lösung zunehmend schwächer, entsprechend einer zunehmenden Aufteilung der Kristalle in dünnste Lamellen.

Tabelle 9

Schichtabstand und Flüssigkeitsgehalt des thixotropen Gels von Na-Montmorillonit (Bentonit von Geisenheim) im Vergleich mit Na-Kaolinit (Kolloid Kaolin DAB 6) in Abhängigkeit von der Konzentration einer NaOH-Lösung

		Konzentration der Lösung in n									
		dest. H_2O	0,002	0,02	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0	2,	3 n
Na-Kaolinit in NaOH-Lösung	Flüssigkeitsgehalt ml/3 g	3,5	3,7	3,6	5,2	5,7	7,1	8,2	9,5	9,6	(9,7)
Na-Montmorillonit in NaOH-Lösung	Schichtabstand[1] Å	∞	—	—	∞	∞	20,0	19,6	19,1	16,7	15,6
Na-Montmorillonit in NaOH-Lösung	Flüssigkeitsgehalt ml/3 g	38	27	21	59	69	53	44	20	17	(15)

[1]) Vgl. die Bemerkung bei Tab. 8.

Tabelle 10

Schichtabstand und Flüssigkeitsgehalt des thixotropen Gels von Ca-Montmorillonit (Bentonit von Geisenheim) im Vergleich mit Ca-Kaolinit (Kolloid Kaolin DAB 6) in Abhängigkeit von der Konzentration einer $CaCl_2$-Lösung

		Konzentration der Lösung in n						gesättigte Lösung ca. 10 n
		dest. H_2O	0,002	0,02	0,2	0,5	1,0	2,0	
Ca-Kaolinit in $CaCl_2$-Lösung	Flüssigkeitsgehalt ml/3 g	7,1	9,2	9,5	9,6	—	—	9,5	(9,5)
Ca-Montmorillonit in $CaCl_2$-Lösung	Schichtabstand Å	20,0	20,0	19,8	19,5	19,4	19,3	19,2	(16,1)
Ca-Montmorillonit in $CaCl_2$-Lösung	Flüssigkeitsgehalt ml/3 g	10,2	10,5	11,4	10,5	—	—	9,9	(7,4)

Tabelle 11

Schichtabstand und Flüssigkeitsgehalt des thixotropen Gels von Ca-Montmorillonit (Bentonit von Geisenheim) im Vergleich mit Ca-Kaolinit (Kolloid Kaolin DAB 6) in Abhängigkeit von der Konzentration einer $Ca(OH)_2$-Lösung

		Konzentration der Lösung in n			
		dest. H_2O	0,002	0,02	gesätt. Lösung ca. 0,04 n
Ca-Kaolinit in $Ca(OH)_2$-Lösung	Flüssigkeitsgehalt ml/3 g	7,1	8,0	12,2	13,1
Ca-Montmorillonit in $Ca(OH)_2$-Lösung	Schichtabstand Å	20,0	20,0	20,0	19,6
Ca-Montmorillonit in $Ca(OH)_2$-Lösung	Flüssigkeitsgehalt ml/3 g	10,2	9,9	11,4	14,1

Tabelle 12

Schichtabstand und Flüssigkeitsgehalt des thixotropen Gels von Ba-Montmorillonit (Bentonit von Geisenheim) im Vergleich mit Ba-Kaolinit (Kolloid Kaolin DAB 6) in Abhängigkeit von der Konzentration einer $BaCl_2$-Lösung

		Konzentration der Lösung in n					
		dest. H_2O	0,002	0,02	0,2	2	ges. Lösung ca. 3 n
Ba-Kaolinit in $BaCl_2$-Lösung	Flüssigkeitsgehalt ml/3 g	7,5	9,2	9,5	9,7	7,9	(9)
Ba-Montmorillonit in $BaCl_2$-Lösung	Schichtabstand Å	20,0	20,0	19,8	19,5	19,6	(15,0)
Ba-Montmorillonit in $BaCl_2$-Lösung	Flüssigkeitsgehalt ml/3 g	9,1	10,2	10,5	10,2	9,5	(7,2)

mit dem Schichtabstand und dem Thixotropievolumen von Montmorillonit. Als besonders charakteristisch wurden die mit Na-, Ca- oder Ba-Ionen belegten Tonmineralien ausgewählt und in den Lösungen der Chloride und der Hydroxyde des jeweils gleichen Kations untersucht. Dabei wurde die Konzentration der Lösungen (soweit es sinnvoll war) bis zu den gesättigten Lösungen gesteigert.

Tabelle 13

Schichtabstand und Flüssigkeitsgehalt des thixotropen Gels von Ba-Montmorillonit (Bentonit von Geisenheim) im Vergleich mit Ba-Kaolinit (Kolloid Kaolin DAB 6) in Abhängigkeit von der Konzentration einer $Ba(OH)_2$-Lösung

		Konzentration der Lösung in n			
		dest. H_2O	0,002	0,02	0,2
Ba-Kaolinit in $Ba(OH)_2$-Lösung	Flüssigkeitsgehalt ml/3 g	7,5	9,1	11,8	12,5
Ba-Montmorillonit in $Ba(OH)_2$-Lösung	Schichtabstand Å	20,0	19,6	19,2	18,9
Ba-Montmorillonit in $Ba(OH)_2$-Lösung	Flüssigkeitsgehalt ml/3 g	8,7	8,7	10,2	12,3

In den hoch konzentrierten Lösungen von $3n$ und darüber ließen sich die Flüssigkeitsgehalte der thixotropen Gele nur noch ungenau messen, weil Schaumbildung und hohe Viskosität der Lösungen sich störend bemerkbar machten. In der gesättigten $BaCl_2$-Lösung beeinträchtigte die Streuung durch die schweren Ionen die Röntgenuntersuchung des Schichtabstandes. Als schwierig erwiesen sich auch die Messungen am Montmorillonit in konzentrierten $Ba(OH)_2$-Lösungen, so daß hier nur bis zur $0{,}2\,n$-Lösung gemessen wurde.

Auch von H. G. F. Winkler (13) wurden die Thixotropievolumina von Montmorillonit und Kaolinit in einigen Elektrolytlösungen untersucht. Unsere Ergebnisse sind im wesentlichen mit den seinigen im Einklang, wenn man berücksichtigt, daß bei einigen seiner Messungen wahrscheinlich ein Kationenaustausch erfolgte.

Bei Belegung mit Erdalkaliionen (Ca oder Ba) ändert sich der Schichtabstand des Montmorillonits sowohl mit der Konzentration der Chlorid- wie der Hydroxydlösungen nur wenig und bleibt in der Nähe von 20 Å. Erst bei extrem hohen Konzentrationen, wie sie in der gesättigten Lösung der Chloride erreicht werden, sinkt der Schichtabstand auf etwa 15–16 Å (21).

Die innerkristalline Quellung führt also hier auch in den verdünntesten Lösungen zu keiner im Interferenzbild merkbaren Aufteilung der Montmorillonitkristalle. Darum geht das Thixotropievolumen des Montmorillonits hier dem des Kaolinits parallel. Beide zeigen in der Lösung der Chloride keine große Änderung mit der Konzentration. In der Lösung der Hydroxyde zeigen beide den deutlichen Anstieg bis zur 0,04 bzw. 0,2 n Lösung. Diesem Anstieg entspricht bei der innerkristallinen Quellung nur eine geringe Abnahme des Schichtabstandes.

Die Belegung mit Na-Ionen gibt ein ganz anderes Bild. Sowohl in NaCl- wie in NaOH-Lösung steigt das Thixotropievolumen des Kaolinits bis zu den höchsten Konzentrationen stark an. Diesem Verhalten entspricht bei der innerkristallinen Quellung des Montmorillonits, daß die Silikatschichten zunächst zum Kristall zusammentreten und dann ihren Schichtabstand weiter verringern. Das Thixotropievolumen des Montmorillonits verhält sich jedoch im wesentlichen entgegengesetzt. Es ist bei den höchsten Konzentrationen am niedrigsten und zeigt die auffallend hohen, technisch interessanten Werte in den verdünnten Lösungen. Die Schaffung vieler extrem dünner Lamellen durch die Aufteilung der Kristalle in den verdünnten Lösungen und die Bildung verhältnismäßig dicker Kristallplättchen durch das Zusammentreten der Silikatschichten in den konzentrierten Lösungen hat hier den überwiegenden Einfluß auf die Größe des Thixotropievolumens. Die mit der Verdünnung der Elektrolytlösung parallel gehende Erniedrigung der Haftkräfte zwischen den Teilchen im Gerüst wirkt sich nur in zweiter Linie aus. Sie führt in den verdünntesten Lösungen und in dest. H_2O zu einer gerade erkennbaren Abnahme des Thixotropievolumens. – Deutlicher zeigt sich dieser Einfluß des dest. H_2O bekanntlich (22) bei der Sedimentation, die in dest. H_2O als diffuse „Stokessche Sedimentation“ ohne Ausbildung eines Gerüstes („Sedimentvolumen“) erfolgt. – Die höchsten Werte für das Thixotropievolumen des Na-Montmorillonits liegen also in dem Gebiet von 0,02–0,4 n Lösung. Hier zeigt das Röntgenbild, daß die Aufteilung der Kristalle in dünnste Lamellen schon sehr weit fortgeschritten ist, während zugleich das Thixotropievolumen des Na-Kaolinits vermuten läßt, daß doch noch ein Verkleben der Teilchen zu einem leidlich festen Gerüst erfolgen kann.

Der Unterschied zwischen der Wirkung von Natriumchlorid und Natriumhydroxyd ist gering im deutlichen Gegensatz zu dem größeren Unterschied zwischen der Wirkung von Erdalkalichloriden und Erdalkalihydroxyden.

Der Gang des Schichtabstandes des Montmorillonits und der Gang des Thixotropievolumens des Kaolinits sind nur bei Erdalkaliionen in den Lösungen der Erdalkalihydroxyde voneinander deutlich verschieden.

Im ganzen gesehen sind aber die Parallelen zwischen der innerkristallinen Quellung des Montmorillonits und der Thixotropie des Kaolinits in den Elektrolytlösungen so deutlich, daß man zu dem Schluß gedrängt wird, daß in den erstarrten thixotropen Gelen die Wasserschichten zwischen den Teilchen an den Stellen, wo diese zusammenhaften, eine Dicke von ähnlicher Größenordnung haben wie zwischen den Silikatschichten des Montmorillonits – also von der Größenordnung 5–10 Å – und daß die Haftkräfte in beiden Fällen von ähnlicher Art sind. Wenn das Erstarren der thixotropen Gele aber darauf beruht, daß die Teilchen sich auf so geringe Abstände nahekommen, lassen sich die verhältnismäßig großen Thixotropievolumina nur mit einer Gerüststruktur vereinbaren, die bei Kaolinit- und Montmorillonitgelen mit dem Bild eines „Kartenhauses" wiedergegeben werden kann.

Diskussion der Ergebnisse

Die Ausbildung des „Sedimentvolumens" und das Erstarren eines thixotropen Gels bei Kaolinit und Montmorillonit können wir als Spezialfälle des kinetischen Ablaufes der „Flockung" eines Gels aus einer kolloiden Lösung betrachten. In unserem Fall ist das beim Schütteln gebildete Sol instabil und wandelt sich von selbst unter dem Einfluß der Schwerkraft bzw. der Brownschen Bewegung in das geflockte Gel um. Die beträchtliche Größe der Kolloidteilchen und ihre Gestalt bewirken, daß hier die mechanischen Kräfte des Schüttelns und die Schwerkraft sich bei der Zerstörung oder Bildung des Gels betätigen können. Die Haftkräfte zwischen den Plättchen oder Lamellen des Tonminerals sind dabei so beschaffen, daß die Plättchen und die Lamellen nicht erst dann miteinander verkleben, wenn sie sich flach aufeinanderlegen, sondern bereits, wenn sich Kante und Kante oder Kante und Fläche nahekommen. So führt die Flockung im ersten Schritt zur Ausbildung eines voluminösen Kartenhausgerüstes, das dann so fest zusammenhält, daß die weitere Sedimentation bzw. die Ausbildung dichterer Aggregate unterbrochen werden. Sediment- und Thixotropievolumen werden besonders groß, wenn das Gerüst sehr weiträumig gebaut werden kann, also wenn die Gestalt der Teilchen hohe Anisometrie besitzt und wenn die Haftkräfte groß sind.

Dem Thixotropie- und Sedimentvolumen des Kaolinits geht in auffallend vielen Einzelheiten die innerkristalline Quellung des Montmorillonits (bei nicht zu hoher Dichte der austauschfähigen Kationen) sowohl in organischen Flüssigkeiten wie in Elektrolytlösungen parallel. Wenn das Sedimentvolumen und das Thixotropievolumen des Kaolinits sehr niedrig sind oder wenn die Kristalle des Montmorillonits sich durch die innerkristalline Quellung aufteilen, was in den Tabellen das Zeichen ∞ für den Schichtabstand anzeigt, sind die Haftkräfte zwischen den Kaolinitplättchen oder den Silikatschichten des Montmorillonits schwach. Dieser Zustand liegt besonders deutlich vor bei Gegenwart austauschfähiger Alkaliionen in verdünntesten Elektrolytlösungen bzw. in dest. H_2O. Das System ist in diesem Zustand weitgehend „entflockt" [„deflocculated", vgl. (25)].

Es sollen nun einige Vorschläge zur Erklärung dieser „Flockung" und „Entflokkung" besprochen werden. Da das Verhalten der Tone in wäßrigen Elektrolytlösungen für die Praxis besonders wichtig ist und hier unsere Messungen das inhaltsreichste experimentelle Material liefern, soll zunächst dieses Gebiet behandelt werden.

Für den Vergleich der Thixotropie des Kaolinits mit der innerkristallinen Quellung des Montmorillonits besteht, wie schon erwähnt, die Schwierigkeit, daß an den Haftstellen des thixotropen Gerüstes die Kristallplättchen sich Kante gegen Kante oder Kante gegen Fläche gegenüberstehen, während bei der innerkristallinen Quellung die Silikatschichten des Montmorillonits Fläche gegen Fläche übereinander liegen.

Von Wissmann (23) wurde die Vorstellung entwickelt, daß Kante und Fläche sich durch van-der-Waals-Kräfte binden, und zwar bei direkter Berührung an ladungsfreien Gebieten der Oberfläche, die infolge ungleichmäßiger Verteilung der negativen Ladungen und der zu ihnen gehörenden austauschfähigen Kationen auf der Oberfläche vorhanden sind. Nun ist zwar über die Verteilung der austauschfähigen Kationen und der negativen Ladungen auf der Oberfläche noch nicht viel bekannt. Doch sprechen unsere Untersuchungen an Batavit (24) dafür, daß bei diesem Mineral der Montmorillonit-Vermikulitgruppe die negativen Ladungen in recht gleichmäßigen Abständen auf der Oberfläche der Silikatschichten verteilt sind. Vor allem aber sprechen unsere im letzten Abschnitt besprochenen Erfahrungen dafür, daß in wäßrigen Elektrolytlösungen zwischen Kante und Fläche oder Kante und Kante im thixotropen Gerüst Wasserschichten von ähnlicher Dicke und austauschfähige Kationen in ähnlicher Dichte vorhanden sind wie zwischen den Silikatschichten des Montmorillonits.

Von Schofield und Samson (25) ist für eine „Kante zu Fläche"-Flockung des Kaolinits als Erklärung vorgeschlagen worden, daß die positiv geladenen Kanten die negativ geladenen Flächen binden. Der Bereich dieser Flockung ist aber nach Schofield und

Samson von der Flockung im alkalischen Gebiet durch einen Zwischenbereich in der Nähe der neutralen Lösung getrennt, in dem der Kaolin entflockt ist. Unsere Messungen reichen bei Gegenwart alkalischer Elektrolyte nur vom entflockten Gebiet in neutralem Wasser bis zum geflockten Gebiet in stark alkalischer Lösung. Sie reichen nirgends in das jenseits des entflockten Zustandes liegende Gebiet der Flockung, für das Schofield und Samson mit einer positiven Aufladung der Kanten rechnen. Auch nach unserer eigenen Erfahrung über

Abb. 6. Schematischer Vorschlag für die Anordnung an den Haftstellen. Die H_2O-Moleküle des Wassers sind in der Zeichnung weggelassen worden, weil über ihre genaue Lage nur sehr wenig ausgesagt werden kann.

den Anionenaustausch des Kaolinits (26) ist mit einer stärkeren positiven Aufladung der Kanten erst im schwach sauren Gebiet zu rechnen, in dem zugleich ein Austausch der Kationen gegen H-Ionen beginnt.

In Abb. 6 geben wir eine schematische Darstellung, die zeigen soll, wie man sich eine Anordnung an den Haftstellen Kante gegen Fläche vorstellen kann, die der Anordnung Fläche gegen Fläche bei der innerkristallinen Quellung des Montmorillonits ähnlich ist. Berücksichtigt man die Möglichkeit, daß an den Kanten der Kaolinitkristalle in atomaren oder auch in größeren Dimensionen Prismen- oder Pyramidenflächen ausgebildet sind, so können die Haftstellen Kante gegen Fläche der Anordnung Fläche gegen Fläche geometrisch ähnlich werden.

Für das Beispiel Fläche gegen Fläche wurden einwertige austauschfähige Kationen zwischen den Silikatschichten angeordnet, deren Ladung durch diadochen Ersatz in der Tetraederschicht oder in der Oktaederschicht kompensiert wird. Für das Beispiel Kante gegen Fläche wurde ein zweiwertiges Kation (Erdalkaliion) eingesetzt. Seine Ladung wird in der Fläche kompensiert durch diadochen Ersatz eines Si durch ein Al (27), an der Kante durch ein überzähliges OH-Ion. Dieses OH-Ion ergänzt zugleich die oktaedrische Koordination des Al-Ions in der Oktaederschicht. Diese Ergänzung erfolgt an den anderen Orten der Zeichnung durch H_2O-Moleküle.

[1]) Um im Beispiel Montmorillonit das Mengenverhältnis der in der Zeichnung sichtbaren Ionen annähernd richtig wiederzugeben, mußte der Abstand zwischen den beiden Me^{1+}-Ionen und zwischen den Stellen des diadochen Ersatzes im Vergleich zu groß gezeichnet werden.

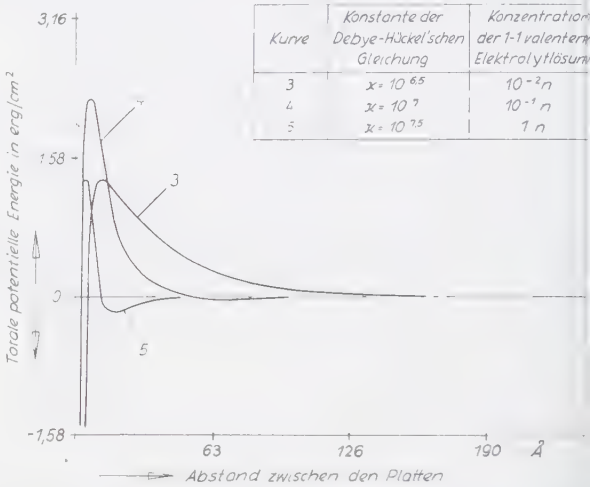
Die Anordnung der Ionen an der Kante ist natürlich davon abhängig, wie man den Schnitt durch die Silikatschicht legt. So haben Schofield und Samson (25) eine andere Anordnung gezeichnet. Bei jeder Anordnung kann man aber eine überzählige negative Ladung am Rande der Oktaederschicht unterbringen. Nach der Erfahrung über die Ausbildung regelmäßiger Muskowit- und Batavitkristalle (28) wird man dabei der Wirklichkeit wahrscheinlich am nächsten kommen, wenn man die Kanten parallel zu den (010)-, (110)- und ($\bar{1}$10)-Flächen verlaufen läßt, wie es dem Schnitt längs b und c in unserer Zeichnung entspricht.

Rechnet man mit der Wirkung elektrostatischer Kräfte für den Zusammenhalt, so bleibt an der Haftstelle Kante gegen Fläche auch dann noch eine, wenn auch schwächere Bindung erhalten, wenn das eine OH-Ion am Rande der Oktaederschichten durch ein H_2O-Molekül ersetzt wird. Die Anlagerung überzähliger OH-Ionen an den Rand der Oktaederschicht ist besonders wahrscheinlich in alkalischer Elektrolytlösung. Mit dem dadurch bedingten Anstieg der Haftkräfte hängt vielleicht der Anstieg des Thixotropie- und Sedimentvolumens in Erdalkalihydroxydlösungen zusammen.

Ob die in Abb. 6 rechts gegebene Darstellung in allen Einzelheiten richtig ist, läßt sich heute noch nicht sagen. Der diadoche Ersatz von Si durch Al müßte bei Kaolinit, um dem Ergebnis der chemischen Analyse gerecht zu werden, in der Hauptsache auf die beiden außen liegenden Silikatschichten jedes Kristalls oder auf eine dieser beiden beschränkt bleiben. Des weiteren ist die Existenz von austauschfähigen Kationen an den Kanten des Kaolinitkristalls, wo sie nach unserer Zeichnung durch überzählige OH-Ionen, also analog der Bindung in einem Hydroxoaluminat gebunden wären, noch unbewiesen. Die Abbildung soll aber zeigen, daß man sich Modellvorstellungen denken kann, die dem ähnlichen Verhalten der Haftkräfte im thixotropen Gel und bei der innerkristallinen Quellung gerecht werden.

Die geringen Haftkräfte im entflockten Zustand bei Gegenwart von Alkaliionen in verdünntesten Lösungen lassen sich als Folge der gerade unter diesen Bedingungen besonders ausgeprägten diffusen Doppelschichten (29) verstehen. Die ausgedehnten Kationenwolken verhindern die Annäherung der Kaolinitplättchen und drängen die Silikatschichten des Montmorillonits auseinander. Bei hoher Konzentration der Alkalielektrolytlösung werden die diffusen Kationenwolken näher an die Oberfläche herangedrängt, wodurch die Flockung begünstigt wird. Hofmann und Hausdorf (22) haben versucht, diese Vorstellung qualitativ auf den Verlauf der innerkristallinen Quellung anzuwenden.

Von Verwey und Overbeek (30) sowie von Van Olphen (31) ist in den letzten Jahren versucht worden, quantitative Ergebnisse unter Benutzung der Theorie von Gouy, Chapman und Stern abzuleiten. Die



Kurve	Konstante der Debye-Hückel'schen Gleichung	Konzentration der 1-1 valenten Elektrolytlösung
3	$\varkappa = 10^{6,5}$	$10^{-2}n$
4	$\varkappa = 10^{7}$	$10^{-1}n$
5	$\varkappa = 10^{7,5}$	$1\,n$

Abb. 7. Totalpotentialkurven zwischen zwei parallelen Platten. Nach Verwey und Overbeek [Amsterdam 1948, Fig. 49; Kolloid-Z. 136, 46 (1954)]
Bedingungen für die Kurvenschar:
1–1 valente Elektrolyte (z. B. NaCl)
Doppelschichtpotential $\psi_0 = 100$ mV (Abstoßungspotential)
Konstante des van der Waals–London–Anziehungspotentials $A = 10^{-12,5}$

Abb. 7 ist den Untersuchungen von Verwey und Overbeek entnommen. Sie soll hier auf den Fall angewendet werden, daß einwertige austauschfähige Kationen, also z. B. Na-Ionen und Elektrolyte mit einwertigen Kationen und Anionen vorliegen, z. B. NaCl oder NaOH. Die Kurven 4 und 5 geben den Verlauf des Gesamtpotentials zwischen zwei parallelen Platten bei verschiedenen Konzentrationen der Elektrolytlösung wieder. Das Abstoßungspotential folgt aus der Wirkung der diffusen Doppelschicht. Für das Anziehungspotential werden nur *van-der-Waals-London-Kräfte* zwischen den Platten berücksichtigt. Den zwei Platten würden bei der innerkristallinen Quellung zwei übereinanderliegende Silikatschichten des Montmorillonits entsprechen. Bei Kurve 5 bewirkt das Abstoßungspotential der Kationenwolke ein Potentialmaximum bei sehr kleinen Abständen, das die vollständige Annäherung der Platten aneinander erschwert. Bei größeren Abständen überwiegt das Anziehungspotential der Van-der-Waals-London-Kräfte zwischen den Platten, so daß ein Potentialminimum gebildet wird. Bei niederer Konzentration der Elektrolytlösung wächst nach der Kurve 4 das Potentialmaximum. Das Potentialminimum wandert zu größeren Abständen und wird so flach, daß es in der Abb. 7 kaum mehr zu erkennen ist.

Bei den von uns willkürlich gewählten, in Abb. 7 angegebenen Werten für die beiden Potentialkonstanten ergibt die Lage des Potentialminimums bei einer Konzentration von 1 n (Kurve 5) einen Abstand der beiden Platten von rund 19 Å. Aus dem röntgenographisch ge-

messenen Schichtabstand folgt eine Dicke der Wasserschichten von 19,1 — 9,6 = 9,5 Å. Die Kurve trifft also die richtige Größenordnung. Bei 0,1 *n* Lösung (Kurve 4) ist das Potentialminimum sehr flach und ergibt einen Plattenabstand von rund 70 Å. Dies bedeutet, daß der Zusammenhalt der Platten sehr schwach geworden ist. Tatsächlich zeigt unsere Röntgenuntersuchung, daß in 0,1 *n* Lösung die Interferenz des Schichtabstandes nicht mehr zu erkennen ist und daß die Silikatschichten weitgehend den Zusammenhalt miteinander verloren haben.

An Texturpräparaten des Bentonits von Wyoming konnte Norrish (32) bei austauschfähigen Na-Ionen in 0,1 *n* NaCl-Lösung durch Fourieranalyse der Streukurve einen mittleren Schichtabstand von 60 Å ermitteln, also gleichfalls von derselben Größenordnung.

Bedenken gegen diese Betrachtung könnte erwecken, daß wir für die Konstante des Anziehungspotentials A den Wert von $10^{-12{,}5}$ einsetzen mußten, der niedriger ist als der von Verwey und Overbeek bevorzugte Wert 10^{-12}. Doch rechnet auch Mac Ewan (33) mit dem fast gleichen Wert von $10^{-12{,}3}$.

Schwerer wiegende Bedenken folgen aber aus der Tatsache, daß in anderen Montmorillonittypen, die eine größere Flächendichte der austauschfähigen Kationen besitzen, die innerkristalline Quellung bei Na-Ionen auch unter dest. H_2O nur bis zu einem Grenzwert von 16 Å erfolgt (8) (Tab. 14). Eine größere Dichte der Kationen sollte aber das Doppelschichtpotential ψ_0 erhöhen und damit die abstoßend wirkenden Kräfte vergrößern, also zu einer noch stärkeren Aufteilung der Kristalle in verdünnter Lösung führen. Wir wollen darum unserer quantitativen Betrachtung in Abb. 7 kein besonderes Gewicht beilegen.

Während die diffuse Doppelschicht bei großen Abständen der Teilchen sicher eine wichtige Rolle für die Existenz des entflockten Zustandes spielt, ist es eine Frage, ob man im geflockten Zustand oder, präziser gesagt, in dem Bereich der innerkristallinen Quellung, in dem der Schichtabstand 20 Å und weniger beträgt und die Dicke der Wasserschicht dementsprechend nur 10 Å oder weniger mißt, noch die Ausbildung von diffusen Doppelschichten zwischen den Silikatschichten annehmen kann. Es ist auch nicht ganz sicher, ob die Ionen der Elektrolyte zwischen die Silikatschichten eindringen [vgl. auch (22)]. Aber auch in diesem Bereich variiert der Schichtabstand noch beträchtlich. Bei dem Montmorillonittyp Geisenheim variiert der Schichtabstand je nach der Konzentration der Elektrolytlösung zwischen 20 und 15 Å. Bei den verschiedenen Montmorillonittypen der Tab. 14 variiert der Schichtabstand in dest. H_2O je nach der Flächendichte der austauschfähigen Kationen und je nach ihrer Art zwischen 20 und 10 Å (8) (Tab. 14).

Nach Hofmann und Hausdorf (22), Mac Ewan (33) und Norrish (32) wird man in diesem Bereich besser an einen quasikristallinen Zustand mit weitgehend geordneten Kationenlagen (34) und durch Dipolkräfte orientierten Wassermolekülen denken und für die Stabilitätsbedingungen weniger die van-der-Waals-London-Kräfte und die Wirkung der diffusen Doppelschicht heranziehen, sondern mehr die Kräfte zwischen den Kationen und den Oberflächenladungen, die Änderung der Dielektrizitätskonstante des Wassers und das Hydratationsbestreben der Kationen und der Oberfläche berücksichtigen müssen. Das gleiche gilt dann auch für den Zustand an den Haftstellen im thixotropen Gerüst. Dabei wirken die Kräfte zwischen den Kationen und den Oberflächenladungen in Richtung einer Verkleinerung des Abstandes, die Hydratation in Richtung einer Vergrößerung des Abstandes. Dieser quasikristalline Zustand liegt auch der schematischen Darstellung in Abb. 6 zugrunde.

Die Variation des Schichtabstandes mit der Konzentration der Elektrolytlösung bei hohen Konzentrationen kann auf der Konkurrenz der Ionen zwischen den Silikatschichten und der Ionen der Elektrolytlösung außer-

Tabelle 14

Verschiedene Typen der innerkristallinen Quellung des Montmorillonits

Mineral und Herkunft	Flächendichte der Kationen zwischen den Silikatschichten in Äquivalenten pro Formeleinheit[1])	Schichtabstand in Å unter dest. H_2O bei austauschfähig gebundenen			Mittlere Abstände der Oberfläche zweier Silikatschichten voneinander[2]) bei Mg-Ionen Å	zweier negativer Ladungen auf der Silikatschicht[3]) Å
		Erdalkali-Ionen (Mg)	K-Ionen	Na-Ionen		
Montmorillonit Geisenheim[4])	0,34	19,8	∞	∞	13,3	12,5
Saponit Groschlattengrün ...	0,57	15,1	14,3	15,5	8,6	9,5
Batavit Kropfmühl ...	0,68	14,5	10,3	14,9	8,0	8,5

[1]) $(Me_2^{III}, Me_3^{II})(OH)_2[(Si, Al)_4O_{10}]$.
[2]) Zwischen den Mittelpunkten der O-Ionen.
[3]) Bei Anordnung der Ladungen in ein Netz gleichseitiger Dreiecke.
[4]) Aus einer anderen Lagerstätte als der Montmorillonit in Tab. 7; daher etwas anderer Schichtabstand.

halb der Kristalle um das Wasser beruhen. Denn für beide ergibt sich die gleiche Größenordnung der Konzentration. Z. B. errechnet sich bei einer Dicke der Wasserschicht von 10 Å und einer Dichte der Kationen von 0,34 Äquivalenten pro Formeleinheit die Konzentration der austauschfähigen Kationen, wenn diese vollständig dissoziiert sind, zwischen den Silikatschichten zu $2n$.

Vielleicht ist hierzu noch folgender Hinweis von Interesse: Berechnet man in Tab. 14 für die Belegung mit austauschfähigen Erdalkali-Ionen in dest. H_2O jeweils die Werte für den Abstand der Oberflächen der beiden Silikatschichten voneinander und für den mittleren Abstand zweier negativer Ladungen auf der Silikatschicht, so ergibt sich, daß die beiden Werte jeweils für einen Montmorillonittyp nahezu gleich sind. Das würde bedeuten, daß diese Kationen bei der Quellung unter dest. H_2O den Schichtabstand so einstellen, daß sie, wenn man sie in der Mitte zwischen den beiden Silikatschichten anordnet, eine koordinativ günstige Lage einnehmen können, in der sie jeweils von mehreren Orten negativer Ladung auf beiden Silikatschichten ungefähr gleiche Abstände haben.

Die Werte für den Schichtabstand müssen in beiden Fällen, also sowohl bei der Variation durch konzentrierte Elektrolytlösungen, wie bei der Variation in dest. H_2O durch die Flächendichte der austauschfähigen Kationen, zusätzlich noch den räumlichen Gegebenheiten Rechnung tragen, die aus dem Raumbedarf der H_2O-Moleküle und H_2O-Schichten folgen.

Es bleibt eine Aufgabe der Zukunft, zu erklären, warum bei hoher Flächendichte der austauschfähigen Kationen oder bei Gegenwart von Erdalkaliionen die Wirkung diffuser Doppelschichten auch in verdünntesten Lösungen bei der innerkristallinen Quellung oder bei der Thixotropie nicht sichtbar in Erscheinung tritt. Nur bei der diffus verlaufenden Sedimentation in weitgehend elektrolytfreiem Wasser, die die Korngrößenbestimmung nach Andreasen ermöglicht, zeigt sich der ihrem Wirken entsprechende „entflockte" Zustand. Vielleicht weisen hier die Gedanken von Bonhoeffer und Schindewolf (35) sowie von Thilo (36) über die Ursache der Bindung von Ca-Ionen an Polyphosphaten den richtigen Weg.

In nichtwäßrigen Flüssigkeiten, in denen der Montmorillonit nicht innerkristallin quillt, wird man auch in den thixotropen Gelen des Kaolinits eine unmittelbare Berührung der Kristallplättchen an den Haftstellen des Gerüstes anzunehmen haben. Auch hier wird der Zusammenhalt nicht nur durch die van-der-Waals-London-Kräfte, sondern auch durch die Kräfte zwischen den Kationen und den Ladungen der Oberfläche bewirkt werden, in ähnlicher Weise wie die K-Ionen den Zusammenhalt zwischen den Silikatschichten des Muskowits bewirken.

* * *

Für wichtiger als alle theoretischen Betrachtungen halten wir aber zur Zeit das empirische Ergebnis, daß die innerkristalline Quellung des Montmorillonits einerseits und die Thixotropie und das Sedimentvolumen des Kaolinits andererseits sich bei den hier untersuchten Beispielen so weitgehend gleichartig verhalten. Einen ähnlichen Zusammenhang vermuten wir mit der Verflüssigung keramischer Massen und allgemein mit der Festigkeit der feuchten, plastischen Tone (37). Die Thixotropie und die Ausbildung des Sedimentvolumens stehen in Beziehung zu den Flockungsvorgängen. Die innerkristalline Quellung ist ein Sonderfall der allgemeinen Quellungsvorgänge. Es wird reizvoll sein, diesen Zusammenhängen weiter nachzugehen. Ohne Zweifel verdient dabei die Erforschung der innerkristallinen Quellung ein besonderes Interesse. Denn sie bietet den Vorteil, daß bei ihr durch die Messung des Schichtabstandes eine zusätzliche wichtige Größe bestimmbar ist.

Darum fassen wir zum Schluß einige Ergebnisse aus unserer experimentellen Untersuchung über die innerkristalline Quellung, das Sedimentvolumen (22) und das thixotrope Verhalten der Tonmineralien in wäßrigen Elektrolytlösungen zusammen, die wir für wichtig halten.

Bei Gegenwart von austauschfähigen Erdalkaliionen: starke Flockungskräfte, geringer Einfluß der auf die Oberfläche bezogenen Flächendichte der austauschfähigen Kationen; geringer Einfluß der Konzentration der Elektrolyte; Verstärkung der Flockung durch OH-Ionen.

Bei Gegenwart von austauschfähigen Alkaliionen: Flockung nur bei hoher Konzentration der Elektrolytlösung (oder bei hoher Flächendichte der austauschfähigen Kationen); bei niederer Konzentration der Elektrolytlösung und niederer Flächendichte der Kationen stärkste Entflockung oder Quellung; bei niederer Flächendichte der Kationen großer Einfluß der Konzentration der Elektrolyte, geringer Einfluß der Anionen im Elektrolyt, insbesondere geringe Unterschiede in der Wirkung von OH-Ionen gegenüber ClO_4-, Cl- oder J-Ionen.

Wir danken der Deutschen Keramischen Gesellschaft für die Unterstützung unserer Untersuchungen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, der Fonds der Chemie und die Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt stellten uns wertvolle Geräte zur Verfügung.

Zusammenfassung

An sorgfältig gereinigtem, einheitlich mit Li-, Na-, K-, Mg-, Ca-, Ba-Ionen belegtem und salzfrei ausgewaschenem Kaolinit und Montmorillonit wurden das Volumen gleich schnell erstarrender thixotroper Gele sowie das Sedimentvolumen in wäßrigen Elektrolytlösungen der gleichen Kationen und in verschiedenen organischen Flüssigkeiten gemessen.

Bei Montmorillonit wurde zugleich der Schichtabstand gemessen.

Geringe Werte des Schichtabstandes bei Montmorillonit entsprachen hohen Werten des Thixotropie- und Sedimentvolumens bei Kaolinit und umgekehrt. Die höchsten Werte für Thixotropie und Sedimentvolumen wurden in den Flüssigkeiten gefunden, die, wie Kohlenwasserstoffe, am schlechtesten benetzen und bei Montmorillonit keine innerkristalline Quellung bewirken.

Daraus folgt, daß im thixotrop erstarrten Gel des Kaolinits Gerüste ausgebildet sind, in denen die Teilchen sich entweder unmittelbar berühren (in unpolaren organischen Flüssigkeiten) oder über Wasserschichten zusammenhalten, deren Dicke die gleiche Größenordnung besitzt wie die Dicke der Wasserschichten zwischen den Silikatschichten des Montmorillonits (z. B. in Erdalkalisalzlösungen).

Höhere Alkohole wirken ähnlich einem Schutzkolloid und erniedrigen das Thixotropievolumen.

Die besonders hohen und technisch wichtigen Thixotropievolumina des Montmorillonits sind eine Folge der Aufteilung der Kristalle bei austauschfähigen Alkaliionen in sehr verdünnten Alkali-Elektrolytlösungen.

Die Erstarrung der thixotropen Gele und die Ausbildung des Sedimentvolumens sind interessante Beispiele für den Ablauf der Flockung eines Kolloids.

In wäßrigen Elektrolytlösungen sind dabei für die Thixotropie und die innerkristalline Quellung folgende Faktoren entscheidend: Die Flächendichte der austauschfähigen Kationen, die Kräfte zwischen den austauschfähigen Kationen und den negativen Oberflächenladungen, die Hydratation der Kationen und der Oberflächen. Die Wirkung der diffusen Doppelschichten wird nur bei austauschfähigen Alkaliionen in verdünnten Alkali-Elektrolytlösungen deutlich.

OH-Ionen haben nur bei Gegenwart austauschfähiger Erdalkaliionen einen erheblichen Einfluß.

Schrifttum

1) Usher, F. L., Proc. Roy. Soc. London A **125**, 143 (1929); C. M. McDowell und F. L. Usher, Proc. Roy. Soc. London A **131**, 564 (1931); W. Kuhn, Z. phys. Chem. A **161**, 1 (1932); U. Hofmann, Die Chemie **55**, 283 (1942); Naturf. u. Med. in Dtschld. Anorg. Chemie III, 42 (Wiesbaden 1948); Angew. Chemie **60**, 273 (1948); H. van Olphen, IV. Nat. Clay Min. Conf., State Coll. USA, 1955; Publ. No. 62, Shell Development Co., Houston Texas; Kolloid-Z. **149**, 47 (1956).

2) U. Hofmann, Kolloid-Z. **125**, 86 (1952).

3) Armin Weiß, R. Fahn und U. Hofmann, Naturwiss. **39**, 351 (1952); Ber. Dtsch. Keram. Ges. **30**, 21 (1953); Clay Min. Bull. **2**, 70 (1953).

4) Hofmann, U., Angew. Chemie **55**, 283 (1942).

5) Vgl. Hauser, E. A., Kolloid-Z. **48**, 57 (1929); U. Hofmann und A. Hausdorf, Kolloid-Z. **110**, 1 (1945).

6) Ardenne, M. v., K. Endell und U. Hofmann, Ber. Dtsch. Keram. Ges. **21**, 209 (1940); U. Hofmann und A. Hausdorf, Kolloid-Z. **110**, 1 (1945).

7) R. Greene-Kelly, J. Phys. Chem. **59**, 1151 (1955).

8) Norrish, K., Faraday Society Discussion **18**, 120 (1954); Armin Weiß, G. Koch u. U. Hofmann, Ber. Dtsch. Keram. Ges., **32**, 12 (1955); U. Hofmann, Angew. Chemie **68**, 53 (1956).

9) Radczewski, O. E., Ber. Dtsch. Keram. Ges. **28**, 3 (1951).

10) Hofmann, U. und K. Giese, Kolloid-Z. **87**, 21 (1939).

11) Hofmann, U. und R. Klemen, Z. anorg. u. allgem. Chemie **262**, 95 (1950); R. Greene Kelly, Clay Min. Bull. **2**, 52 (1953).

12) Ross, C. S. u. St. B. Hendricks, Geolog. Survey Prof. Paper **205-B** (1945).

13) Winkler, H. G. F., Kolloid-Beih. **48**, 341 (1938); Kolloid-Z. **105**, 29 (1943).

14) Vgl. u. a. Braune, H. und J. Richter, Kolloid-Z. **113**, 20 (1949).

15) Vgl. u. a. Hauser, E. A., Kolloid-Z. **48**, 57 (1929); E. A. Hauser und C. E. Reed, J. Phys. Chem. **41**, 911 (1937).

16) Vgl. u. a. Kruyt, H. R. und F. G. Van Selms, Rec. Trav. Chim. Pays – Bas **62**, 407 und 415 (1943).

17) Die Kammer ist beschrieben bei U. Hofmann und Th. Nemetschek, Kolloid-Z. **130**, 83 (1953).

18) K. L. Wolf und R. Kurtz, Angew. Chemie **66**, 739 (1954).

19) Ramsauer, R., Glastechn. Berichte **22**, 205 (1948).

20) Vgl. auch Freundlich, H., Thixotropy (Paris 1935); H. Braune und J. Richter, Kolloid-Z. **113**, 20 (1949).

21) Vgl. auch K. Norrish und J. P. Quirk, Nature (London) **173**, 255 (1954); K. Norrish, Faraday Society Discussion **18**, 120 (1954).

22) Hofmann, U. und A. Hausdorf, Kolloid-Z. **110**, 1 (1945).

23) Wissmann, W., Bergb. Wiss. 2, 134 (1955).

24) Weiß, Armin, A. Scholz und U. Hofmann, Z. Naturforsch. **11b**, 429 (1956).

25) Schofield, R. K. und H. R. Samson, Clay Min. Bull. **2**, 45 (1953); Faraday Soc. Discuss. **18**, 135 (1954).

26) Weiß, Armin, A. Mehler, G. Koch und U. Hofmann, Z. anorg. allg. Chemie **284**, 247 (1956).

27) Vgl. dazu auch Robertson, R. H. S., G. W. Brindley und R. C. Mackenzie, Amer. Mineralogist **39**, 118 (1954); Armin Weiß, A. Mehler, G. Koch und U. Hofmann, Z. anorg. allg. Chemie **284**, 247 (1956).

28) Weiß, Armin, A. Mehler und U. Hofmann, Z. Naturforsch. **11b**, 435 (1956).

29) Gouy, C. R., Academ. Sci. **149**, 654 (1909); Chapman, Philos. Mag. **25**, 475 (1913); O. Stern, Z. Elektrochem. **30**, 505 (1924).

30) Verwey, E. J. W. und J. Th. G. Overbeek, Theory of the Stability of Lypohobic Colloids (New York, Amsterdam 1948); Kolloid-Z. **136**, 46 (1954).

31) van Olphen, H., IV. Nat. Clay Min. Conf., State College USA, 1955; Publ. No. 62, Shell Development Co., Houston, Texas.

32) Norrish, K., Faraday Society Discussion **18**, 120 (1954).

33) Mac Ewan, D. M. C., Nature (London) **162**, 935 (1948); **174**, 93 (1954).

34) Vgl. auch A. Mcl. Mathieson und G. F. Walker, Amer. Mineralogist **39**, 231 (1954).

35) Schindewolf, U. und K. F. Bonhoeffer, Z. Elektrochem. **57**, 216 (1953).

36) Thilo, E. und K. H. Rattay, J. prakt. Chemie [4] **1**, 14 (1954); Chem. Techn. **8**, 251 (1956).

37) Hofmann, U., Ber. Dtsch. Keram. Ges. **26**, 21 (1949).

Aus dem Physik.-chem. Institut der Universität Innsbruck (Österreich)

Adsorption und Oberflächenbestimmung an Aktivkohle, Kalorimetrische Adsorptionsmessungen mit N_2, O_2, CO_2

Von O. Bobleter und H. Gruber

Mit 9 Abbildungen in 12 Einzeldarstellungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 4. September 1956)

Einleitung

Unter der ungeheuer großen Zahl von Untersuchungen über Gasadsorption gibt es verhältnismäßig wenige, in denen Adsorptionswärmen kalorimetrisch bestimmt wurden. Dies liegt zum Teil an den experimentellen Schwierigkeiten, die geringen Wärmetönungen, wie sie im Falle der Adsorption auftreten, exakt zu bestimmen. So konnte Beebe (1) zeigen, daß drei Kalorimeter für ein und denselben Adsorptionsvorgang drei wesentlich verschiedene Adsorptionswärmekurven ergaben. Andererseits wurden oft zu spezielle, mit Chemosorption verbundene Adsorptionssysteme gemessen, an denen eine Interpretation der Versuchsergebnisse schwer möglich ist.

Wir versuchten daher, unter möglichst einfachen und klaren Bedingungen (1a) den Verlauf der Adsorptionswärmen in Abhängigkeit von Bedeckungsgrad und Temperatur zu bestimmen, unter Verwendung der volumetrischen Methode zur Messung der adsorbierten Menge und eines adiabatischen Kalorimeters zur Messung der Wärmetönung[1]).

Mit den Gasen Stickstoff, Sauerstoff und Kohlendioxyd wurden die prinzipiellen Möglichkeiten dieser Anordnung geprüft, die Eichkurven aufgenommen und die Reproduzierbarkeit der Messungen festgestellt. Darüberhinaus wurde eine Oberflächenbestimmung durch Anwendung der Langmuirschen Adsorptionsgleichung (2) im Bereich der Zimmertemperatur durchgeführt und die Grenzen der Gültigkeit dieser Gleichung untersucht.

Apparatur

Den Erfordernissen der Problemstellung der vorliegenden Arbeit entsprechend mußte eine Apparatur entwickelt werden, die es ermöglichte, die adsorbierte Menge und die Adsorptionswärme gleichzeitig zu bestimmen. Zur Messung der adsorbierten Menge wurde daher die volumetrische Methode herangezogen, die mit der kalorimetrischen am leichtesten zu vereinbaren ist. Der einzige Mangel dieser Methode ist der durch Adsorption des Gases an den Gefäßwänden und im Hahnfett mögliche Fehler. Dieser liegt jedoch auf Grund der großen Adsorptionskapazität der Aktivkohle innerhalb der Meßgenauigkeit und ist daher zu vernachlässigen.

Da die vorliegenden Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt wurden, verwendeten wir ein adiabatisches Kalorimeter, das sich in seiner Bauweise und Funktion an diejenigen von Magnus und Giebenhain (3) bzw. Eucken und Hunsmann (4) anschließt, und zur Temperaturmessung ein Pt-Widerstandsthermometer.

[1]) Herrn Dr. R. Grüner sind wir für einleitende Arbeiten zu Dank verpflichtet.

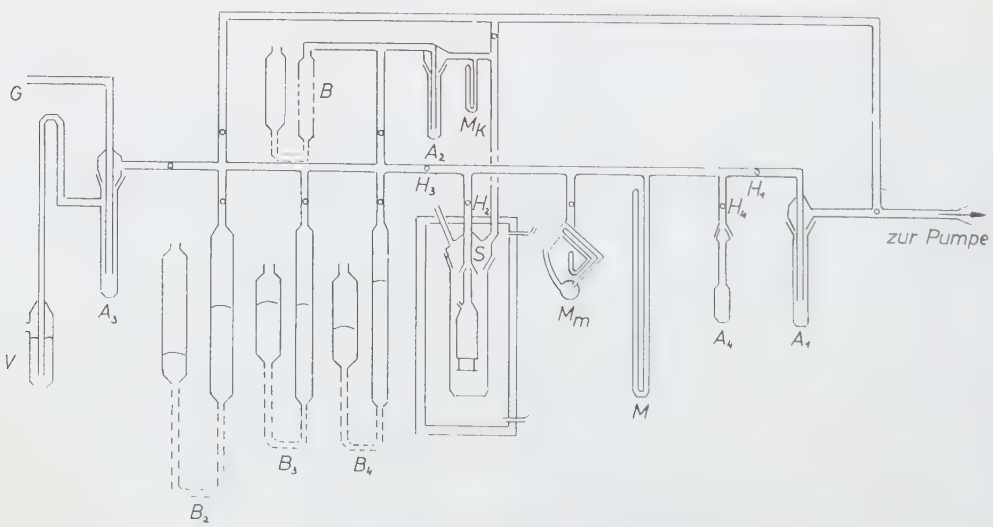


Abb. 1a. Gesamtskizze der Adsorptionsapparatur zur Messung der Gasvolumina und Adsorptionswärmen.

In Abb. 1a wird die Apparatur in einer Gesamtskizze gezeigt.

Das Vakuum wurde durch eine Quecksilber-Dampfstrahlpumpe, der eine zweistufige Vorvakuumpumpe (Duo 5-Gerätebauanstalt Balzers) vorgeschaltet war, hergestellt.

Die Gasversorgung: Die verwendeten Gase N_2, O_2 und CO_2 wurden Gasflaschen entnommen, die bei G an die Apparatur angeschlossen wurden. Über eine Ausfrier- bzw. Trockenfalle A_3 war die Verbindung zu den Vorratsbüretten B_2 (500 ccm), B_3 und B_1 (je 100 ccm) herzustellen.

Für spätere Versuche mit Edelgas konnten Glaskolben an Stelle der Ausfrierfalle A_1 über den Hahn H_1 an den Manometerraum angeschlossen werden.

Der Manometerraum umfaßt das von den Hähnen H_1, H_4, H_2 und H_3 begrenzte Volumen. Für kleine Drucke stand ein Moser-Manometer M_m und für größere Drucke ein normales weitschenkliges Hg-Manometer M zur Verfügung.

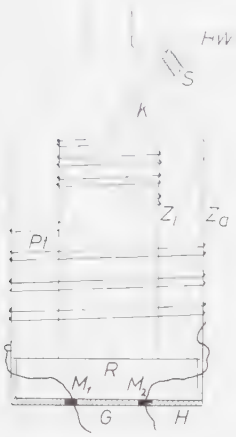


Abb. 1b. Aufbau des Adsorptionskalorimeters.

Adsorptionsraum und Kalorimeter: Der über dem Kalorimeter liegende Hahn H_2 schließt den Adsorptionsraum ab. In Abb. 1b ist eine Skizze des Kalorimeters wiedergegeben. Dieses wurde aus Kupferblech (0,03 cm Stärke) gefertigt. Auf eine Bodenplatte R wurden zwei Zylinder Z_i und Z_a verschiedenen Durchmessers aufgesetzt. Der äußere davon geht über eine konische Verjüngung in ein Rohrstück über, in welches ein Normalschliff mit Picein eingekittet wurde. An der Unterseite der Bodenplatte ist ein Gestell G angebracht, welches eine Hartgummiplatte H mit zwei Messingeinlagen M_1, M_2 trägt, die als Lötstellen für das Widerstandsthermometer dienen. Die einzelnen Metallteile wurden hart verlötet, und das fertige Kalorimeter wurde zur Erreichung vollkommener Vakuumfestigkeit zunächst elektrolytisch verkupfert und anschließend vernickelt.

Vor dem Zusammenbau wurde der innere Zylinder Z_i zur elektrischen Isolation mit einer dünnen Schicht Schellack und Zigarettenpapier überzogen. Darauf wurde ein Konstantandraht K von 0,2 mm Stärke und 2,1 m Länge bifilar aufgewickelt und mit Schellack und Zigarettenpapier auch nach außen isoliert. Die Enden dieser Heizwicklung wurden mit Kupferdraht verlötet und dieser durch den mit Picein gedichteten seitlichen Stutzen S am Konus ausgeführt. Nach erfolgter Vernickelung wurde der äußere Zylinder ebenfalls mit Klebstoff und einer Kunststoffolie isoliert, ein Platindraht Pt von 0,1 mm Stärke und ca. 7 m Länge bifilar aufgewikkelt und zum Schutze nach außen mit einer weiteren Klebstoffschicht und Kunststoffolie überzogen und fixiert. Die Enden der Platinwicklung wurden mit den Messingeinlagen der Hartgummiplatte des Trägergestells verlötet. Von dort aus erfolgte die weitere Stromführung.

Das Kalorimeter war von einem evakuierbaren innerlich versilberten Glasgefäß umgeben. Ein kleines Manometer M_k diente zur Überprüfung des Vakuums innerhalb dieses Vakuummantels.

Die elektrische Meßanordnung (5) mußte mit möglichst großer Genauigkeit die Widerstandswerte der Heiz- und Thermometerwicklung bestimmen lassen. Zu diesem Zwecke wurde eine Wheatstonesche Brükkenschaltung in Form eines Wolffschen Brückenkastens mit fünf Kurbeldekaden und als Nullpunktinstrument ein Lichtmarkengalvanometer (A 70 Kipp und Zonen, Delft) mit einer Empfindlichkeit von 6 Nonampere pro mm Skalenteil verwendet.

Die Stromversorgung der Heizwicklung HW erfolgte aus Bleisammlerzellen. Die durch die Heizwicklung fließende Stromstärke i wurde nach dem Ohmschen Gesetz aus dem mit dem Millivoltmeter an einem vorgeschalteten Normalwiderstand (3 Ohm) gemessenen Spannungsabfall ermittelt.

Als Temperaturbad zur Einstellung der gewünschten Versuchstemperatur im Adsorptionsraum (Kalorimeter) diente ein ca. 50 Liter fassendes, wärmeisoliertes Metallgefäß. Als Badflüssigkeit diente Wasser, das mittels eines Höppler-Ultrathermostaten bei konstanter Temperatur in Umlauf gehalten wurde. Die eingestellten Temperaturen (bei 10, 20 und 30° C) blieben auf 0,005° konstant.

Eichung und Messung

Die volumetrische Eichung der verschiedenen Apparatur-Rauminhalte geschah in der üblichen Weise durch Einlassen einer gemessenen Gasmenge in den evakuierten Apparaturteil und der entsprechenden Rückrechnung aus der Druckabnahme im Meßteil. Vom Adsorptionsraum mußte das Volumen der Aktivkohle (5 g) in Abzug gebracht werden.

Die Eichung des Kalorimeters erfolgte durch Heizung mit elektrischem Strom (Joulesche Wärme). Die aufgewendete Kalorienmenge kann in einfacher Weise aus dem Widerstand der Heizwicklung, der Stromstärke und der Heizzeit errechnet werden. In orientierenden Vorversuchen wurden die durch die Adsorption minimal und maximal zu erwartenden Anstiege der Kalorimeterkurve festgestellt. In diesem abgesteckten Bereich wurde dann eine ganze Reihe von Eichkurvenscharen gelegt. Tab. 1 gibt als Beispiel die Meßdaten für eine dieser Eichkurven wieder.

Tabelle 1

Meßreihe Nr. 50		Skalenteile	Sekunden
		0	0,0
Außentemperatur	20,2° C	9	19,2
Badtemperatur	20,15° C	19	28,4
Meßwiderstand	67,234 Ω	39	45,2
Heizwiderstand	33,716 Ω	49	53,4
Stromstärke	78,5 mA	61	67,1
Heizzeit	53,4 sec	63	78,8
Galv.-Maximum	63,0 Skt.	62	91,5
Zeit-Maximum	78,8 sec	59	113,1
Wärmemenge	2,652 cal	56	133,6
Kalorien pro Skt.	$4{,}21 \cdot 10^{-2}$	54	147,9
		51	173,1
		49	192,3
		44	246,1
		39	313,6

Die Auswertung dieser Messungen ergab, daß das Maximum des Galvanometerausschlages (in Tab. 1 z. B. 63 Skalenteile nach 78,8 sec) auch bei verschiedenen Stromstärken, d. h., auch bei verschiedener Geschwindigkeit der Wärmezufuhr mit einer Abweichung von nur 2% proportional ist. Dies ersieht man aus Abb. 2, in der die maximalen Galvanometerausschläge

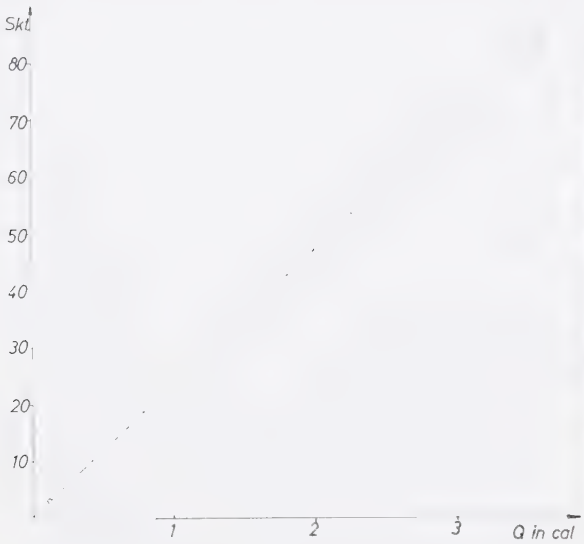


Abb. 2. Der maximale Galvanometerausschlag bei den zugeführten Kalorienmengen

gegen die zugeführten Wärmemengen aufgetragen sind. Diese Proportionalität erspart die sonst notwendige Extrapolation der Kalorimeterkurve auf den Idealfall des unendlich schnellen Wärmeaustausches.

Bei den Messungen wurden nur jeweils die maximalen Galvanometerausschläge registriert und der Zeitpunkt, an dem das Maximum erreicht wurde, gestoppt. Damit konnte festgestellt werden, ob die Messung noch in dem durch die Eichung abgegrenzten Bereich lag. Das Widerstandsthermometer wurde vor jeder Messung auf Null kompensiert. Dadurch konnten auch die geringen Badtemperaturschwankungen ($< 0{,}005$° C), die unvermeidlich waren, in ihrem Einfluß auf die Messung ausgeschaltet werden, da ihre zeitlichen Änderungen weit über der eines Meßintervalls lagen.

Als Adsorbens fand 5 g Aktivkohle „Carboraffin" (Pulver) Verwendung. In Abb. 3 ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme dieser Kohle wiedergegeben. Die unregelmäßige lamellenartige poröse Struktur läßt nur eine ungefähre Abschätzung der Oberfläche zu. Ein Wert von ca. 200 m^2/g ist jedoch in guter Übereinstimmung mit den Zahlen, die sich aus der Auswertung der Langmuirschen Adsorptionsisotherme ergeben. Um möglichst reversible Verhältnisse zu schaffen, wurden keine extremen Vorbehandlungen des Adsorbens gewählt. Daß Vorbehandlung bei sehr hohen Temperaturen keine reproduzierbaren Oberflächenverhältnisse schafft, wurde bereits von Dubinin und Mitarb. (6) festgestellt. Die Kohle wurde vor ihrem Einsatz im Kalorimeter mehrere Stunden bei 500° ausgeheizt, stand aber dann wieder mit Luft in Berührung. Vor einer Messung wurde die Kohle mit dem zu untersuchenden Gas beladen und an einigen Iso-

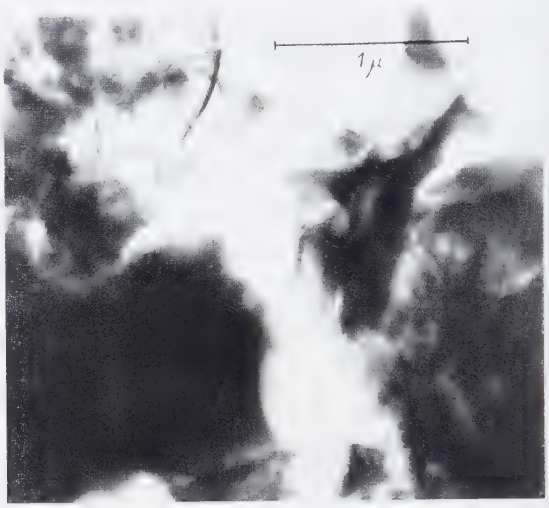


Abb. 3. Elektronenmikroskopische Abbildung der Aktivkohle „Carboraffin"

thermen die Reproduzierbarkeit geprüft. Anschließend wurde bei einem Druck 1.10^{-3} mm Hg mindestens 5 Stunden abgepumpt, um das Adsorbens meßfertig zu machen. Bei dieser mäßigen Behandlung erhielten wir keine so hohen Anfangsadsorptionswärmen, wie sie in anderen Arbeiten (7, 8, 9) gefunden wurden und auf anfängliche Chemosorption zurückzuführen sind.

Als Sorbenden wurde Stickstoff, Sauerstoff und Kohlendioxyd verwendet. Bei den gewählten Versuchsbedingungen kann man annehmen, daß diese Gase gegenüber Kohle inert sind. Über die Reinheit kann Nachfolgendes angegeben werden:

Stickstoff: „Nachgereinigter Stickstoff" 99,9%, Sauerstoffgehalt kleiner als 0,01%. Sauerstoff: Reinheit 99,2—99,6%, Rest Stickstoff und Spuren Edelgase. Kohlendioxyd: Reinheit 99%.

Es konnte festgestellt werden, daß alle Sorbenden nach spätestens 5 bis 10 Minuten einen konstanten Endwert der Adsorption erreicht hatten. Es wurde daher jeweils erst 15—20 Minuten nach dem Adsorptionsbeginn der Enddruck abgelesen, um sicher zu sein, daß sich das System im Gleichgewichtszustand befand. Die adsorbierte Menge a wurde nach der idealen Gasgleichung berechnet.

Diskussion der Meßergebnisse

Nach der beschriebenen Methode wurden nun die adsorbierten Mengen (a) und die entsprechenden integralen Adsorptionswärmen (10) (q_i) von Stickstoff, Sauerstoff und Kohlendioxyd gemessen. In Abb 4a, 4b und 4c sind die Ergebnisse dieser Messungen dar-

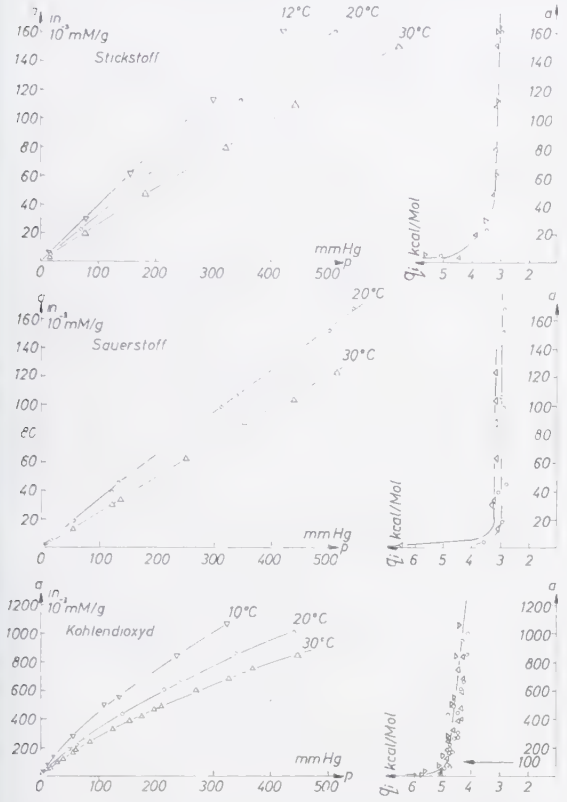


Abb. 4. Adsorbierte Mengen (in 10^{-3} Millimolen/g Kohle) bei den entsprechenden Gleichgewichtsdrucken (mm Hg) und die integralen Adsorptionswärmen (kcal/Mol) von Stickstoff (Abb. 4a), Sauerstoff (Abb. 4b) und Kohlendioxyd (Abb. 4c) an Aktivkohle

gestellt. Die Auftragung der adsorbierten Menge (a) in 10^{-3} Millimol/Gramm Kohle gegen den Gleichgewichtsdruck p (mm Hg) zeigt die bekannt starke Abhängigkeit der Adsorption von der Temperatur. Die Adsorptionswärme weist bei niederen Belegungsdichten (geringen Drucken) einen starken Abfall auf, um bei größeren adsorbierten Mengen einen nahezu horizontalen Verlauf anzunehmen. Es wurde dadurch gezeigt, daß die gemessenen Gase nach erhöhten Anfangswerten eine praktisch konstante Adsorptionswärme aufweisen.

Die Konstanz der Adsorptionswärmen legt es nahe, die Langmuirsche Theorie anzuwenden. Tatsächlich lassen sich unsere Adsorptionskurven im Bereich konstanter Adsorptionswärmen durch die nach Langmuir berechneten Werte (ausgezogene Linien in Abb. 5 und 6) sehr gut wiedergeben. Zur Berechnung wurde die Langmuirsche Gleichung in der Form

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{bz}\cdot\frac{1}{p} + \frac{1}{z} \qquad (11)$$

verwendet.

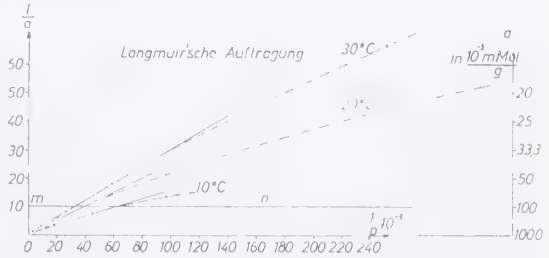


Abb. 5. Adsorbierte Mengen Kohlendioxyd (a) an Aktivkohle und Gleichgewichtsdrucke (p) in Langmuirscher Auftragung ($1/a$ gegen $1/p$)

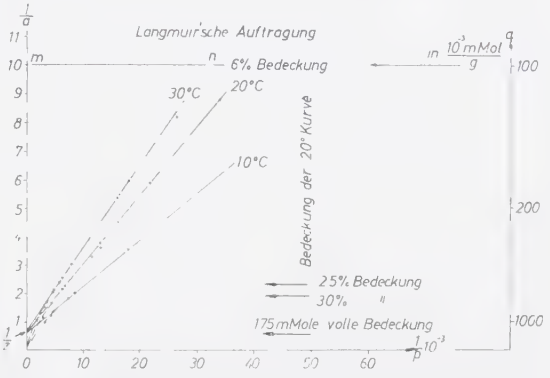


Abb. 6. Der für die Oberflächenbestimmung gültige Adsorptionsbereich. Vergrößerter Ausschnitt der Abb. 5. Langmuirsche Auftragung der CO_2-Adsorption an Aktivkohle. Berücksichtigung der prozentuellen Oberflächenbedeckung der 20°-Isotherme

Die Bedeutung der Symbole ist: a = adsorbierte Menge (Millimole/Gramm Kohle), p = Gleichgewichtsdruck (mm Hg), b = Adsorptionskoeffizient, z = Oberflächenkonstante (adsorbierte Menge bei vollständiger Bedeckung).

Gültigkeitsbereich der Langmuir-Gleichung und Oberflächenbestimmung der Kohle

Da der kinetische Ansatz (11) der Langmuir-Gleichung wesentlich bessere Werte für die Beschreibung der experimentellen Adsorptionswärmen als die thermodynamische Berechnung (z. B. nach Clausius-Clapeyron) liefert, erscheint eine genauere Untersuchung der Langmuir-Adsorption an-

gebracht. In Abb. 5 ist im $1/a$ gegen $1/p$-Diagramm die Adsorption des Kohlendioxyds aufgetragen. Gegen höhere $1/a$-Werte (= kleine Belegung) fallen die Meßpunkte deutlich von einer angenommenen Geradlinigkeit ab. Die Linie $m — n$ (bei 0,1 Millimolen CO_2/g Kohle) begrenzt nach oben den Gültigkeitsbereich der Langmuir-Gleichung. Dies besagt, daß bei kleinen Belegungsdichten die adsorbierte Menge entsprechend der erhöhten Adsorptionswärme größer ist, als es die Langmuir-Gleichung fordern würde. Wie aus Abb. 4c zu ersehen ist, liegt auch der Übergang von den erhöhten zu den praktisch konstanten Adsorptionswärmen bei etwa 0,1 Millimolen Adsorbat. Um den Punkt $1/z$, an dem die Geraden die Ordinate schneiden und der die voll bedeckte Oberfläche berechnen läßt, besser bestimmen zu können, ist Abb. 6 gegenüber der vorhergehenden Figur im vergrößerten Maßstab gezeichnet.

Deutlich ist bei kleinen $1/a$-Werten (hohe adsorbierte Mengen) ein neuerlicher Abfall von der Geradlinigkeit (erhöhte Adsorption gegenüber Langmuir) festzustellen. Dieses Verhalten ist bei starker Oberflächenbedekkung auch theoretisch zu erwarten, da ab einer bestimmten Konzentration die van der Waalsschen Kräfte zwischen den Adsorbat-Molekülen zu wirken beginnen. Es ist anzunehmen, daß diese Kräfte ungefähr die Reichweite einer Moleküldimension haben. Unter dieser Voraussetzung darf nur $^1/_4$ der in einer monomolekularen Schicht unterzubringenden Moleküle vorhanden sein, um den Abstand eines Moleküldurchmessers zu jedem Nachbarmolekül zu wahren. Bei mehr als 25% Bedeckung ist also, durch die Wirkung der zwischenmolekularen Kräfte, eine stärkere Adsorption, als sie dem Langmuirschen Gesetze entspricht, zu erwarten. Tatsächlich zeigt das Experiment bei 30% Bedeckung eine geringe, aber deutliche Abweichung von der Geraden.

Nach Gleichung [1] läßt sich aus dem $1/z$-Wert, dem Ordinatenabschnitt in der graphischen Darstellung, die Oberfläche der Adsorptionskohle berechnen. Da die Dichte des adsorbierten Gases den Oberflächenbedarf wesentlich beeinflußt, muß für jede Versuchstemperatur die Fläche eines Millimoles des monomolekular gespreiteten Adsorbats bestimmt werden. In Tab. 2 sind die Werte für Kohlendioxyd (30, 20 und 10°C) und Xenon (20°C) angeführt.

Als Mittelwert aus den 4 Versuchsreihen ergibt sich eine Kohlenoberfläche von 218 m² pro Gramm.

In einzelnen elektronenmikroskopischen Abbildungen der Aktivkohle (entspr. Abb. 3) konnte an parallel zur Aufnahmerichtung stehenden Kohleteilchen eine Lamellendicke von 70 bis 80 Å Einheiten abgeschätzt werden. Diese Schichtdicke ergibt in guter Übereinstimmung mit den durch Adsorption gefundenen Werten eine Gesamtoberfläche der Kohle von rund 200 m² pro Gramm.

Der Gültigkeitsbereich für das Langmuirsche Adsorptionsgesetz wird bei geringer Bedeckung durch das Anwachsen der Adsorptionsenergie und bei hoher Bedeckung durch das Wirksamwerden der zwischenmolekularen Kräfte unter den adsorbierten Gasmolekülen begrenzt. Die erhöhten Adsorptionswärmen reichen für CO_2 bis etwa 6% Bedeckung. Bei 25—30%iger Bedeckung setzt bereits die erhöhte Adsorption durch die zwischenmolekularen Bindungen ein, so daß die Langmuir-Gleichung nur über einen Bereich von etwa 20% Bedeckung erfüllt ist. Trotzdem läßt sich aus der graphischen Darstellung der Gleichung (1) eine verhältnismäßig genaue Oberflächenbestimmung durchführen.

Es wäre u. U. zu erwarten, daß die bei etwa 30% Bedeckung durch die zwischenmolekularen Kräfte des Adsorbats einsetzen-

Tabelle 2

Gas	CO_2	CO_2	CO_2	X
Temperatur (°C)	30	20	10	16,6 (t_{krit})
spez. Gewicht s	0,574	0,766	0,860	1,15
Mol.-Gewicht	44	44	44	131,3
Mol.-Volumen (cm³)	76,7	57,5	51,2	114,1
Grundfläche des Mol.-Würfels O (cm²)	18,04	14,9	13,79	23,55
Flächenbedarf eines Millimols ($O \cdot 0{,}844 \cdot 10^5$) m²	152,1	125,7	116,3	198,7
$1/z$ (aus Abb. 6 und 7)	0,70	0,57	0,55	0,90
z (Millimole/g Kohle)	1,43	1,75	1,82	1,11
Oberfläche/g Kohle (m²)	218	220	212	221
Mittelwert der Kohlenoberfläche		218 m²/g		

de verstärkte Adsorption auch eine ansteigende Adsorptionswärme mit sich bringen müßte. Daß dies jedoch innerhalb unserer Meßgenauigkeit nicht nachzuweisen ist, läßt sich durch die bei dieser Bedeckung beginnende Mehrschichtenadsorption, der eine wesentlich geringere Adsorptionswärme zuzuordnen ist, erklären.

Um die Verhältnisse, wie sie sich durch die Kohlendioxydadsorption darstellen, überprüfen zu können, wurden Vergleichsmessungen

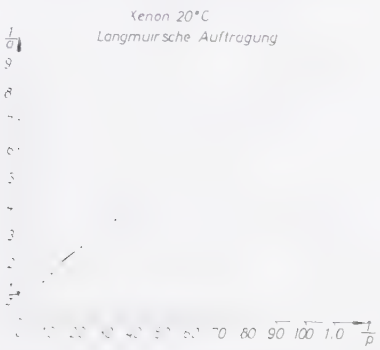


Abb. 7. Langmuirsche Auftragung der Xenon-Adsorption an Aktivkohle bei 20° C.

mit Xenon durchgeführt. Abb. 7 zeigt die Adsorption von Xenon in Langmuirscher Auftragung. Aus Tab. 2 ist zu entnehmen, daß der Gesamtbedeckung (z = 1,11 Millimole) eine Oberfläche von 221 m² pro Gramm Kohle entspricht. Auch dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit den CO_2-Messungen.

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Oberflächenbestimmung der für die bisherigen Versuche verwendeten Aktivkohle konnte durch den Einsatz einer Degussa-Kohle[1]) (Ruß CK 3) geführt werden. Dieser Ruß besitzt eine sehr gleichmäßige kugelige Form, so daß sich aus der elektronenmikroskopischen Aufnahme (Abb. 8) die Oberfläche berechnen läßt. Diese wurde zu 94 m²/g in Übereinstimmung mit einer B.E.T.-Oberflächenbestimmung (95 m²/g) gefunden.

Wir[2]) haben denselben Ruß auch nach unserer Methode untersucht (Abb. 9). Der $1/z$-Wert in Langmuirscher Auftragung liegt bei 14,5, was 0,69 Millimol/g Kohle einer monomolekularen Oberflächenbedeckung des CO_2 entspricht. Bei 25°C ist der Flächen-

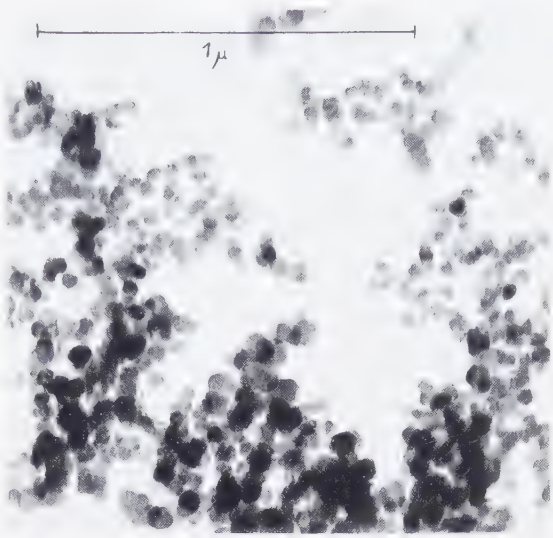


Abb. 8. Elektronenmikroskopische Abbildung des Degussa-Rußes (CK 3)

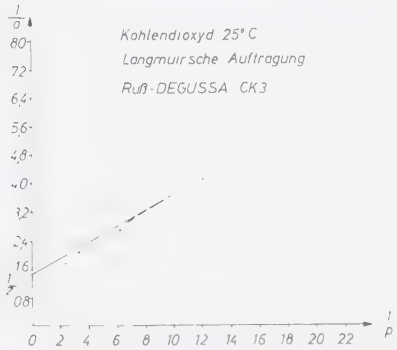


Abb. 9. Langmuirsche Auftragung der CO_2-Adsorption an Degussa-Ruß (CK 3) bei 25° C

bedarf eines Millimoles CO_2 139 m². Den 0,69 Millimol/g kommt demnach, in Übereinstimmung mit den oben angeführten Werten, eine Oberfläche von 96 m²/g Kohle zu.

Es ließ sich dadurch zeigen, daß die Langmuirsche Auftragung der Gasadsorption richtige Oberflächenwerte liefert, wenn man sie im Bereich der Gültigkeit der Langmuirschen Theorie auswertet.

Für die Stellung des Themas und für wertvolle Unterstützung und Hinweise möchten wir Frau Prof. Dr. E. Cremer unseren aufrichtigen Dank aussprechen. Die hier mitgeteilten Experimente wurden größtenteils im Rahmen einer Dissertation (12) am Physik.-chem. Institut der Universität Innsbruck ausgeführt.

Zusammenfassung

Es wird eine Apparatur und die entsprechende Methode zur Bestimmung der adsorbierten Mengen und

[1]) Für die Überlassung des Rußes, der elektronenmikroskopischen Aufnahme und der Oberflächendaten erlauben wir uns der Fa. Degussa unseren Dank auszusprechen.

[2]) Für die Ausführung dieser Messung danken wir Herrn E. Ritter.

Adsorptionswärmen von Gasen an Aktivkohle beschrieben. Bei den verwendeten Gasen (N_2, O_2, CO_2) stellen sich nach einem anfänglichen Abfall praktisch konstante Adsorptionswärmen ein. Aus den einzelnen Kurven lassen sich nach Langmuir Wärmen berechnen, die mit dem Experiment gut übereinstimmen. Eine genaue Analyse der Langmuirschen Gleichung zeigt jedoch, daß ihr Gültigkeitsbereich innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen liegt. Der Langmuirsche Bereich beginnt mit dem Konstantwerden der Adsorptionswärme (für CO_2 nach etwa 6% Oberflächenbedeckung) und endet beim Wirksamwerden der zwischenmolekularen Bindungskräfte der Adsorptmoleküle. Da letztere bei der Annäherung zweier Moleküle auf dem ungefähren Abstand einer Moleküldimension einsetzen, ist ab 25%iger Bedeckung der Oberfläche eine gegenüber Langmuir erhöhte Adsorption zu erwarten. Die gemessenen CO_2-Adsorptionskurven zeigen bei 25—30% Bedeckung deutlich diesen erwarteten Effekt. Die verbleibenden 20% Oberflächenbedeckung, die gemäß der Langmuirschen Gleichung adsorbiert werden, reichen für eine verhältnismäßig genaue Oberflächenbestimmung der Kohle bei Zimmertemperatur aus. Zur Überprüfung der mit Kohlendioxyd gewonnenen Ergebnisse wurde ein zweiter Sorbend (Xenon) verwendet. Auch dieser ergab für die eingesetzte Aktivkohle denselben Oberflächenwert. Die Verwendung eines Rußes mit bekannter Oberfläche bestätigte die vorausgegangenen Messungen und Überlegungen.

Schrifttum

1) R. A. Beebe, Hdb. d. Katalyse (Wien 1943) 4. Bd., S. 473—523.

1a) A. v. Antropoff, Kolloid-Z. **125**, 40 (1952).

2) E. Cremer, Z. physik. Chem. **196**, 196 (1950).

3) A. Magnus u. H. Giebenhain, Z. physik. Chem. A **143**, 265 (1929).

4) A. Eucken u. W. Hunsmann, Z. physik. Chem. B **44**, 163 (1939).

5) H. v. Steinwehr, Hdb. d. Physik, Bd. 16, 17 (Berlin 1927).

6) M. M. Dubinin u. J. D. Sawerina, J. phys. Chem. **23**, 57 (1949).

7) F. G. Keyes u. M. J. Marshall, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 156 (1927).

8) R. A. Beebe u. N. P. Stevens, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 2143 (1940).

9) J. K. Roberts, Proc. Roy. Soc. A **152**, 473 (1935).

10) A. Eucken, Energie und Wärmeinhalt, 14. Kap. Hdb. d. Experimentalphysik (Wien), 8. Bd., 1. Teil (Leipzig 1929).

11) s. E. Cremer u. H. Gruber erscheint in dieser Zeitschrift.

12) H. Gruber, Diss. Innsbruck, Sept. 1955.

Aus dem Ospedale Maggiore Triest (Italien)

Über Polyvinylpyrrolidonkristallverbände

Von Carlo Koch

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 17. Mai 1956)

Diese Mitteilung schließt sich an jene, in dieser Zeitschrift[1]) bereits veröffentlichten über Austrocknungssprünge und Spaltflächen an. Ich habe dort zu zeigen versucht, daß in angetrockneten Schichten hochmolekularer Flüssigkeiten Erscheinungen auftreten, welche als mit dem Lichtmikroskop erfaßbarer Ausdruck einer Struktur aufzufassen sind, die eine Mittelstellung zwischen der amorphen und der echt kristallinen einnimmt. Diese Struktur bildet sich während der Trocknung aus und ist bereits bei „teigigem" Aggregatzustand, bevor noch die Schicht zur Spröde trocknet, vorhanden. Ein vollständiger Entzug des Lösungsmittels ist (H. Staudinger, loc. cit. pg. 46, Tab. 23) nicht zu erzielen.

Ferner geht aus meinen oben erwähnten Mitteilungen hervor, daß die strukturelle Ordnung in verschiedenen Abschnitten der trocknenden oder trockenen Polyvinylpyrrolidonschicht verschiedene Grade aufweist. Sie ist dort strenger, wo dickere Lagen der Schicht in dünnere übergehen. Diesen Ergebnissen nach ist die vollkommen regellose Anordnung der Moleküle in diesem Stoffe als Ausnahme, die auf gewisse Gebiete beschränkte kristalline oder, besser, glasartige Struktur als Regel aufzufassen. In diesen bevorzugten Schichten treten die hier zu beschreibenden „echten" Polyvinylpyrrolidonkristalle auf, welche in ihrem stets gleichen, typischen Aussehen als solche leicht zu erkennen sind. Der Einteilung H. Staudingers folgend (loc. cit. pg. 13, Tab. 5 und pg. 37, Tab. 19) ist Polyvinylpyrrolidon als ein höhermolekulares Produkt, und zwar als globulär hochmolekularer Stoff aufzufassen[2]). Den hier zu beschreibenden Beobachtungen am nächsten, obwohl an einem linear hochmolekularen Stoffe durchgeführt, stehen die mit dem Lichtmikroskop erhobenen Befunde H. Staudingers (loc. cit. pag. 51 und 52) an Kristallen von Polyoxymethylendihydrat. Der Deutung der strukturellen Merkmale der Polyvinylpyrrolidonkristalle besonders zu-

[1]) Koch, C., Kolloid-Z. **145**, 7 (1956).

[2]) Eine Übersicht über globuläre Eiweißstoffe ist bei A. Frey-Wyssling (loc. cit. pg. 121–124, Tab. 14 und 15) einzusehen. Ich muß mich hier auf diesen Hinweis beschränken.

träglich ist der von Staudinger durch Zusatz von Natronlauge an Polyoxymethylendihydratkristallen aufgezeigte Abbau, wobei diese prismatischen Kristalle eine Querstreifung erhalten. Daraus ist, nach den Angaben Staudingers, zu schließen, daß die Endgruppen der Makromoleküle in dem Kristall ziemlich gleichmäßig in einer Ebene liegen müssen (Abb. 11, 12a und 12b). Querstreifungen habe ich am Relief von Spaltebenen trockener Schichten hochmolekularer Flüssigkeiten wiederholt aufgezeigt.

Material und Technik

Als Material dienten mir 5, 10, 20, 30 und 50% wäßrige Lösungen von Polyvinylpyrrolidon, welche in die bereits in meinen vorhergehenden Mitteilungen angegebenen Azetonkittringe in Mengen von 0,1–0,2 cm³ eingetragen wurden. Die so beschickten Objektträger wurden 48 Std. lang erschütterungs- und staubfrei bei Zimmertemperatur (ungefähr 19° C) gelagert, dann 12 Std. bei 33° C getrocknet und schließlich im Trockenschrank bei 37° C aufbewahrt. Nach 4–5 Tagen, öfters auch früher, kann man unter dem Lichtmikroskop die ersten Kristallbestände erkennen. Die Größe und Zahl dieser Bestände nimmt innerhalb der nächsten Woche zu. Doch sind die oben angegebenen Maßnahmen und ihre Zeiten nicht unbedingt zur Erzielung dieser Kristalle notwendig. Sehr oft habe ich, in zu anderen Zwecken angefertigten Präparaten, diese Kristallbestände als „Nebenbefund" erheben können. Eine Grundbedingung zur Erzielung von Polyvinylpyrrolidonkristallen ist die Abwesenheit von Elektrolyten in der verwendeten Lösung. Zu rasches Trocknen bei höheren als den oben angegebenen Temperaturen verhindert ebenfalls die Bildung dieser Kristalle. Ich habe versucht, Teile dieser Kristallverbände aus der trockenen Schicht mit einer Glasnadel zu entfernen und als „Impfkristalle" zu gebrauchen: Dies gelingt nicht, weil diese Kristalle in der „Mutterteigschicht" eingebettet sind und diese nicht überragen. Ferner habe ich versucht, kristalltragende trockene Schichten mit Wasser zu überschichten und neuerlich zu trocknen. Die nach der zweiten Trocknung auftretenden Kristallbestände waren weder größer noch zahlreicher als nach der ersten Trocknung. Auch die analoge Überschichtung mit einer gleichkonzentrierten Lösung Polyvinylpyrrolidons zeigte das gleiche Ergebnis. Auch durch Reibung mittels eines scharfkantigen Glasstäbchens konnte kein besserer Ertrag an diesen Kristallbeständen erzielt werden.

Schließlich sei erwähnt, daß es manchmal gelingt, eine Platte aus der trockenen Schicht abzusprengen und den in Objektträgernähe gelegenen Kristallbestand als „Abklatsch" zu erhalten.

Ich habe ferner die zu diesen Versuchen verwendeten Lösungen gegen destilliertes Wasser dialysiert. Die Dialyse wurde als zureichend angesehen, falls der elektrische Widerstand der Lösung dem des destillierten Wassers entsprach. Hier sei bereits erwähnt, daß auch in diesen, mit dialysierten Lösungen angesetzten Proben Polyvinylpyrrolidonkristallverbände zu erzielen sind. Diese Kristallverbände nehmen sogar größere Flächen ein. Jedoch sind die einzelnen Elemente dieser Verbände im Vergleich mit jenen aus nicht dialysierten Lösungen entstandenen durchschnittlich kleiner und der Form nach unregelmäßiger. Somit kann nicht ausgeschlossen werden, daß an dem Aufbau der Polyvinylpyrrolidonkristalle in nicht dialysierten Lösungen Elektrolyte beteiligt sind. Hingegen ist zu betonen, daß bei selbst geringem Zusatz von Elektrolyten, beispielsweise 5% Polyvinylpyrrolidon[3]) in n/1000 Kochsalz gelöst, keine Kristallverbände des hochmolekularen Anteils dieser Mischlösung auftreten. Hingegen entstehen aus solchen Mischlösungen anomale Kristallstrukturen, die ich[4]) aufgezeigt habe. Ein Überschuß von niedermolekularen Elektrolyten stört eben eine Schwarmbildung, d. h. die gegenseitige Festlegung der großen Moleküle in diesen Mischflüssigkeiten.

Beschreibung der mikroskopischen Befunde

Abb. 1 (Polyvinylpyrrolidon 30%, Vergr. 45×). In einem Areal, welches von einem breiten Austrocknungssprung und zwei dunklen welligen Linien begrenzt wird, sind in einem Abschnitt einer dieser Wellenlinien anliegend Gebilde zu sehen, die, ihren Umrissen nach und in ihrem Aufbau, mit Felsenwänden und nadelförmig jähen Felszacken zu vergleichen sind. Die kleeblattförmige Figur entspricht einem Austrocknungssprung. Jenseits dieser Figur sieht man einen streifenförmigen, im Bilde nicht sehr deutlichen Kristallbestand und eine dritte dunkle, wellenförmige Linie; in deren Nähe Gruppen paralleler Strichelungen als Ausdruck oberflächlicher, nicht durchgreifender Sprünge. Die wiederholt erwähnten dunklen, welligen Linien bezeichnen Grenzen, an welchen die Dicke der trockenen Schicht variiert. Diese Linien sind bei hoher Einstellung hell (siehe Abb. 6 und 7), bei tiefer Einstellung dunkel, wie eben in diesem Bilde. Auf den örtlichen Zusammenhang zwischen echten Kristallen und oberflächlichen Sprüngen werde ich später nochmals hinweisen (siehe Abb. 8). Zwischen beiden und zwischen diesen und den von mir an anderem Orte beschriebenen Spaltflächen besteht ein wesentlicher Zusammenhang.

Abb. 2 (Polyvinylpyrrolidon 50%, Vergr. 252×). Bei stärkerer Vergrößerung ist zu ersehen, daß diese Kristallbestände aus leicht bogenförmigen Latten zusammengesetzt sind. Diese Latten sind verschieden breit, ihre Längsseiten können einander teilweise überlagern. Die Querschraffierung dieser Latten ist deutlich. Besonders beachtenswert sind die Gebilde am unteren Rand der Abbildung: Dort sind längere zu Bündeln vereinigte säulenförmige Bestände zu erkennen; links unten ist die Stumpffläche eines solchen Bündels zu sehen, aus der zu entnehmen ist, daß diese Bündel aus prismenförmigen Einzelelementen bestehen. Über die, soweit mit dem Okularmikrometer mögliche Vermessung der Lattenbreite, des Abstandes zwischen den Strichelungen, werde ich zusammenfassend am Schlusse der Beschreibung dieser Präparate berichten.

Abb. 3 (Polyvinylpyrrolidon 30%, Vergr. 252×). Diese Abbildung zeigt spitze, turmförmige Umrisse und die bereits zur Abb. 2 beschriebene aus leicht bogenförmigen oder geraden Latten zusammengesetzte Struktur. Bemerkenswert die längs der linken unteren Grenze des Kristallbestandes versprengten „Kristallkeime" und, etwas höher, eine annähernd rechtwinklig konturierte, dem Kristallareal zugehörige Bildung. Ferner im „Turm" rechts zwei viereckige Stellen, welche ihrer Höhe nach die der übrigen Latten drei- bis vierfach übersteigen und, der Strichelung nach, aus hohen, senkrecht aneinandergereihten Einzelelementen gebildet sind.

Abb. 4 (Polyvinylpyrrolidon 10%, Vergr. 252×). Diese Abbildung zeigt, neben bereits beschriebenen

[3]) Polyvinylpyrrolidon wurde mir unter dem Schutznamen Subtosan von den Montecatiniwerken (Mailand) gütigst überlassen. Das Molekulargewicht dieser Substanz wird mit ungefähr 25000 angegeben.

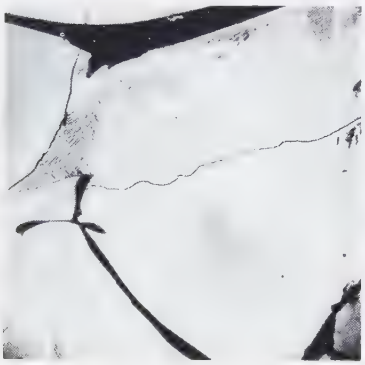
[4]) Koch, C., Kolloid-Z. **138**, 81 (1954).

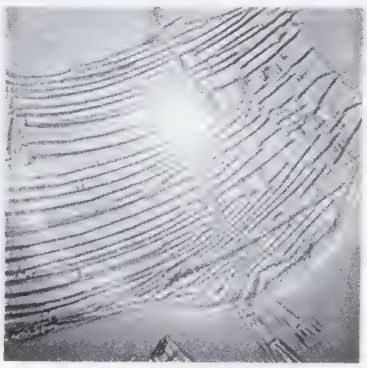
Einzelheiten, in einem diagonal gelegenen Bereich hohe annähernd viereckige Gebilde mit zarter, annähernd senkrechter Schraffierung. Die Höhe dieser Gebilde übertrifft bei weitem diejenige der benachbarten Lattenpartien. Einige dieser Gebilde überlagern einander teilweise. Die im Bilde nach oben gerichteten Ränder dieser hohen Strukturen sind zum Teil feinzackig gegliedert.

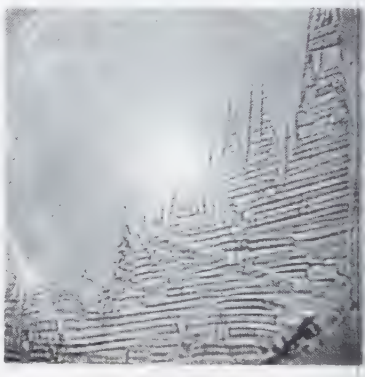
Abb. 5 (Polyvinylpyrrolidon 10%, Vergr. 252×). Hier ist an verschiedenen Stellen die feinzackige Begrenzung der Schmalseite einzelner Latten zu erkennen. Diese Befunde sind äußerst bemerkenswert, da aus ihnen hervorgeht, daß die Latten nicht nur im Sinne der Querstrichelung gegliedert, sondern auch längs in Einzelelemente auflösbar sind, deren Höhe eben kleiner ist als die der Latte als solche.

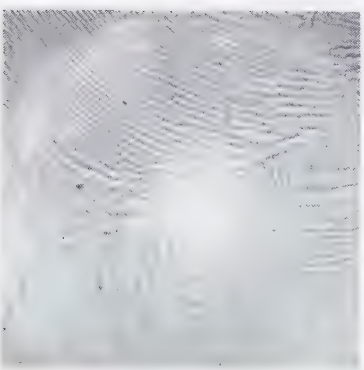
Abb. 6 (Polyvinylpyrrolidon 30%, Vergr. 252×). An die bereits zu Abb. 1 erwähnten Grenzlinien angelagert ist hier ein Kristallbestand zu sehen, bei welchem kurze Latten verschiedener Höhe quer zum Verlauf der Grenzlinie eher unregelmäßig gestaffelt sind. Als bisher nicht beschriebenen Befund sind die spindelförmigen, annähernd parallelen Ausläufer anzusehen, bei welchen die Entscheidung, ob sie noch als Kristalle oder etwa als Spaltfiguren anzusprechen sind, schwer fällt. In anderen hier nicht wiedergegebenen Abbildungen habe ich solche Ausläufer als löffelförmige Gebilde aufgezeigt, welche denjenigen in meiner Arbeit über Dubletten beschriebenen ähnlich sind. Die dort beschriebenen derartigen Gebilde sind sicherlich Spaltfiguren.

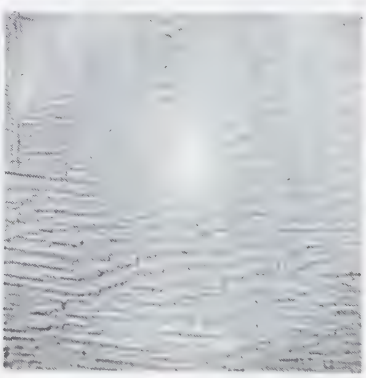
Abb. 7 (Polyvinylpyrrolidon 30%, Vergr. 252×) zeigt eine eigentümliche Verdoppelung des ganzen Kristallbestandes. Die Doppelgänger liegen in zwei ver-


1


2

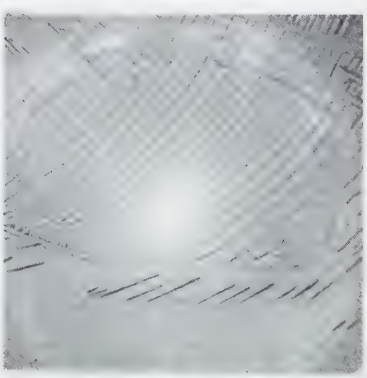

3


4


5

6

7


8

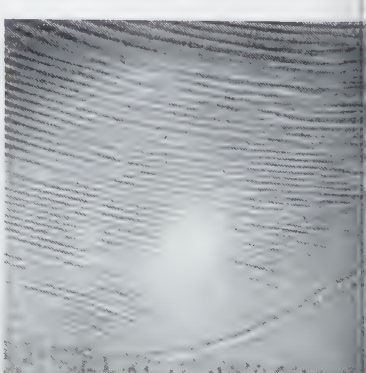

9

Abb. 1–9. Siehe Text

schiedenen Schichten der trockenen Lamelle und sind gegeneinander etwas verlagert. In anderen hier nicht wiedergegebenen Abbildungen konnte ich zeigen, daß längs zweier annähernd paralleler Grenzlinien Kristallbestände aufgereiht sind, die sowohl ihren Umrissen als auch ihrer Struktur nach als identisch zu bezeichnen sind. Die Bedingungen, welche der Ausbildung dieser Kristalldubletten vorstehen, sind eben an diesen beiden Grenzlinien als identisch zu bezeichnen.

Abb. 8 (Polyvinylpyrrolidon 10%, Vergr. 252×). Hier ist eine doppelte Lattenschicht zu erkennen, wobei die objektträgernahe die oberflächliche randwärts (links im Bilde) etwas überragt. An einigen Latten der oberflächlichen Schicht sind zum Lattenrand parallele dunkle Linien zu sehen, welche die betreffenden Latten in zwei annähernd gleiche Bänder teilen. Diese Mittellinie ist vielleicht der optische Ausdruck einer Aneinanderreihung von Einzelelementen, welche eben halb so hoch sind wie die Latte als solche. Die zum Rande dieser Doppelschicht schräg gelagerten, annähernd parallelen Linien (links im Bilde) sind als oberflächliche, nicht durchgreifende Sprünge der trockenen Substanz aufzufassen.

Abb. 9 (Polyvinylpyrrolidon 5%, Vergr. 450×). Hier liegt ein aus schmalsten Latten gebildeter Kristallbestand vor. In einer rechts unten im Bilde gelegenen Partie gehen diese in oberflächliche Sprünge über. An diesen Latten wurden Messungen ihrer Breite vorgenommen.

Einige Messungsergebnisse

Wie bereits eingangs erwähnt, habe ich mittels des Okularmikrometers einige Einzelheiten der hier beschriebenen Kristallbestände gemessen. Die Abstände zwischen zwei aufeinanderfolgenden Strichelungen zu messen, ist nicht gut möglich. Daher habe ich a) innerhalb einer Latte den Abstand gemessen, welcher zwischen 8–10 aufeinanderfolgenden Strichelungen besteht, und diesen durch die Zahl der von diesen Strichen begrenzten Einzelelemente dividiert. Auf diese Weise habe ich Durchschnittswerte, die Breite der der Frontlinse zugewendeten Flächen der einzelnen Bauelemente betreffend, durch einfache Berechnung in Mikron erhalten. Ferner habe ich b) in ähnlicher Weise die Höhe der schmalsten in diesen Präparaten vorkommenden Latten bestimmt. An „Doppelgängern", wie sie in Abb. 7 abgebildet sind, habe ich getrachtet, die Dicke der Lattenbestände zu messen, indem ich diese an der Teilung der Mikrometerschraubentrommel abzulesen versuchte. Doch sind diese Ergebnisse zu ungenau, um hier wiedergegeben zu werden.

Ich gebe nun die Zahlen in Mikron an: für a) die maximalen und minimalen Werte:

a) Breite der Einzelelemente

4,99 μ 5,18 μ

b) Höhe der schmalsten Latte

2,62 μ

Vorausgesetzt, daß wir tatsächlich den schmalsten vorkommenden Latten begegnet sind, würde sich die der Frontlinse zugewendete Fläche der kleinsten Bauelemente dieser Kristallbestände als Rechteck erweisen, dessen Breite 4,99–5,18 μ, dessen Höhe 2,62 μ beträgt. Die genaue Bestimmung der Dicke dieses Parallelepipeds ist, wie bereits erwähnt, nicht gelungen, sie übersteigt jedoch keinesfalls 2 μ. Die hier beschriebenen im Lichtmikroskop erhobenen Befunde gestatten kaum, etwas über die Packung der globulären Moleküle innerhalb der aufgezeigten Bauelemente auszusagen. Mit diesen einfachen Mitteln ist auch eine zureichende Deutung der den Grenzflächen dieser Einzelelemente zugeordneten Phänomene, als deren optischer Ausdruck die Querstreifung der Latten anzusehen ist, nicht zu erwarten. Eine weitere Schwierigkeit bietet das in Abb. 2, 3 und 4 wiedergegebene Auftreten sehr hoher (bis zu 66 μ) annähernd viereckiger, eine parallele Streifung aufweisender Gebilde, zu deren Deutung eine perlenschnurartige Aufreihung oder Entknäuelung der globulären zu Fadenmolekülen nicht auszuschließen wäre.

Die Anwesenheit von Polyvinylpyrrolidonkristallverbänden an den oben wiederholt erwähnten bevorzugten Stellen innerhalb der trockenen Schicht läßt sich etwa dahin deuten, daß durch die Wärmebewegung der trocknenden Flüssigkeitsschicht aus den in der Lösung vorhandenen Teilchen verschiedener Größe isodiametrische Moleküle sortiert und an diesen Stellen abgelagert werden. Diese ausgelesenen Teilchen wären zur Kristallbildung besonders geeignet.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Mitteilung werden Polyvinylpyrrolidonkristalle beschrieben und abgebildet. Diese treten innerhalb angetrockneter Schichten von Lösungen dieses Stoffes auf.

Die Umrisse dieser Kristallbestände und ihr Aufbau läßt einen Vergleich mit Felsenwänden und jähen Felszacken oder Türmen zu. Diese Kristallbestände werden von einer Reihe annähernd parallel angeordneten Latten verschiedener Länge und Breite gebildet. Als optischer Ausdruck der Zusammensetzung dieser Latten aus prismatischen aneinandergereihten Bauelementen ist eine senkrecht zum Lattenrand gerichtete periodische Strichelung zu sehen. Eine weitere Unterteilung in prismatische Elemente, deren Höhe einem Bruchteil der Lattenbreite entspricht, wird durch die stufenweise zackige Gliederung einiger Breitkanten dieser Latten veranschaulicht. Die Kristallbestände treten an bevorzugten Stellen innerhalb der trockenen Schicht auf, und zwar an Grenzlinien, welche einen Übergang von dickeren zu dünneren Arealen der Schicht anzeigen. Einige Meßergebnisse, die Intervalle zwischen den Querstrichelungen sowie die Höhe der oben erwähnten Breit-

kantenstufen dieser Latten betreffend, werden angeführt. Die Anwesenheit von Elektrolyten als Lösungsgenossen in der hochmolekularen Flüssigkeit verhindert die Ausbildung von Polyvinylpyrrolidonkristallen.

Schrifttum

Frey-Wyssling, A., Die submikroskopische Struktur des Cytoplasmas (Wien 1955).

Staudinger, H. und M. Staudinger, Die makromolekulare Chemie und ihre Bedeutung für die Protoplasmaforschung (Wien 1954).

Koch, C., Kolloid-Z. **145**, 7 (1956); Kolloid-Z. **151**, 62 (1957).

Über Bruchfiguren in trockenen Schichten hochmolekularer Flüssigkeiten. Im Druck (1957).

Aus dem Karolinen-Kinderspital der Stadt Wien

Stagoskopische Untersuchungen über die Rhythmik einiger Aminosäuren sowie anderer organischer Verbindungen

Von Alphons Solé

Mit 24 Abbildungen

(Eingegangen am 25. April 1956)

Die im Stagogramm sowie Influenzstagogramm auftretenden rhythmischen Wellen lassen sich in 2 große Gruppen einteilen:

1. in rhythmische Wellen zentripetalen Wachstums (Zentripetal-Wellen),
2. in rhythmische Wellen zentrifugalen Wachstums (Zentrifugal-Wellen).

Rhythmische Wellen zentripetalen Wachstums

Zu dieser Gruppe zählen die Wellen, die in reinen Kolloidstagogrammen entstehen (Abb. 6–8) (4). Sie umfassen die ganze Zirkumferenz des Tropfens und verlaufen konzentrisch zum Mittelpunkt des Stagogramms. Man kann unter dem Mikroskop sehr gut ihre an der äußersten Zirkumferenz des Stagogramms beginnende und zentripetal verlaufende Entwicklung beobachten. Hierher gehören auch die Wellenbildungen in den Stagogrammen von Wasser, Äthylalkohol, Äther sulf., Chloroform [teils als solche oder erst auf der warmen Platte (3)], sowie jene, die wir in den Stagogrammen von Elektrokollargol und Cholesterinemulsionen beobachten konnten.

Rhythmische Wellen zentripetalen Wachstums stellen auch alle durch einen Fremdkörper verstärkten oder provozierten Wellenbildungen dar. In diesen Fällen bildet jedoch nicht das Zentrum des Stagogramms den Mittelpunkt der Wellenbildung, sondern der Fremdkörper. Auf ihn eilen die Wellen zu, so daß je nach seiner Lage, auch vom Stagogramm aus gesehen, exzentrisch gelegene Bildungen entstehen können. Sehr schön läßt sich dies in den Stagogrammen von Wasser, Äthylalkohol, Äther (als solche oder auf der warmen Platte) sowie in den Influenzstagogrammen mancher Kristalloide (3) beobachten. Auch in den Stagogrammen von Elektrokollargol, Cholesterinemulsionen sowie in den Aufschwemmungen von fein verteiltem Kaolin in Wasser und den Erythrozyten des Menschen in isotonischer Kochsalz- oder Glukoselösung kann man die durch Zusatz eines Fremdkörpers zentripetal verlaufenden rhythmischen Wellen entstehen sehen (siehe Abb. 16) (4).

Rhythmische Wellen zentrifugalen Wachstums

Diese rhythmischen Wellen des Stagogramms wachsen, wie der Name besagt, vom Zentrum zur Peripherie hin, wobei es sich allerdings in den bisher beobachteten Fällen fast stets um mehrere solche Zentren handelte. Betrachten wir als Beispiel die Entstehung des Influenzstagogramms des $NaHCO_3$. Wird nach der üblichen Technik mittels der 1 mm großen Platinöse bei einer Raumtemperatur von 22° C und einer relativen Feuchtigkeit von 50% ein Tropfen einer 1%igen wäßrigen $NaHCO_3$-Lösung mit einem 0,1%igen Gummi-arabicum-Zusatz auf ein vollkommen sauberes Deckglas gesetzt und offen verdunsten gelassen, so entwickelt sich das typische Influenzstagogramm des $NaHCO_3$, das am Rande aus konzentrischen groben Wellen rund um einige zentrale Kristalle, im Zentrum jedoch aus einem Aggregat zahlreicher Areale besteht, die einen feinsten konzentrischen Aufbau aus rhythmischen Wellen aufweisen. Auch bei diesen bildet je ein feiner zentraler Kristall den Mittelpunkt der Wellenbildung (s. Abb. 2) (2). Beobachtet man nun die Entstehung dieser Bildungen unter dem Mikroskop, so kann man deutlich

das zentrifugale Wachstum sowohl der peripheren als auch der zentralen Wellenformationen erkennen. Stets schießt zuerst der zentrale Kristall auf, und erst sekundär wachsen die Wellen rhythmisch von ihm aus peripherwärts. Da die ganz am Rande des Stagogramms aufschießenden Kristalle sich nur mit einem Teil der Wellen, die von ihnen ausgehen, umgürten können, und zwar mit jenen, die zum Zentrum des Stagogramms hin wachsen, hat man im fertigen Stagogramm oft den Eindruck, als handle es sich bei diesen Wellen nicht um zentrifugal, sondern zentripetal wachsende. Dieser Eindruck ist um so irreführender, als es oft zum Zusammenfließen der Wellen kommt, so daß man große zentripetal gewachsene Wellen zu erkennen glaubt. Die Beobachtung des Stagogramms in seiner Entstehung läßt jedoch die wahren Verhältnisse ohne weiteres erkennen. Auch die zentralen Wellenbildungen des $NaHCO_3$-Influenzstagogramms sind einwandfrei als zentrifugal wachsende zu identifizieren. Abb. 1 stellt eine Aufnahme des $NaHCO_3$-Influenzstagogramms in jenem Augenblicke dar, wo es gerade zur Entwicklung der zentralen Kristalle und der von ihnen ausgehenden rhythmischen Kristallwellen kommt. Man kann deutlich die verschiedensten Stadien des Vorganges erkennen. Abb. 2 ist eine mit dem Enoptralphasenverfahren gemachte Aufnahme des fertig entwickelten Stagogrammzentrums desselben Präparates. Man erkennt den zentralen Kristall jedes Areals rhythmischer Wellenbildungen. Daher glauben wir, die a. a. O. (3) gestellte Frage, ob es sich bei den zentralen Arealen rhythmischer Wellenbildung des $NaHCO_3$-Influenzstagogramms möglicherweise um eine Fremdkörperwirkung (wobei der zentrale Kristall als Fremdkörper fungieren würde) handeln könnte, im negativen Sinne beantworten zu müssen: die durch einen Fremdkörper induzierten rhythmischen Wellen verlaufen stets zentripetal.

Auch die Entwicklung des Influenzstagogramms einer 1%igen Kochsalzlösung mit 0,1%igem Gummi-arabicum-Zusatz ist im Prinzip ein gleichartiger. Auch hier kommt es zur Entstehung von zentrifugal wachsenden rhythmischen Kristallwellen vom Rande her, wo zuerst einige größere Kochsalzkristalle aufschießen. Diese Wellen konfluieren dann sehr häufig und bilden die bekannten isohypsenartigen Wellen des Influenzstagogramms (s. Abb. 11) (4). Ob nicht in diesem Stadium der Entwicklung auch die gleichzeitig entstehenden zentripetalen Kolloidwellen in den Prozeß eingreifen und ihn, da gleichsinnig verlaufend, beeinflussen, ist schwer zu entscheiden. Im Zentrum kommt es allerdings nicht zur Entwicklung der schönen konzentrischen Wellenareale des $NaHCO_3$-Influenzstagogramms.

Es wurden von uns zahlreiche Untersuchungen über die Ursachen dieser rhythmischen Wellenbildung zentrifugalen Wachstums angestellt. Wir konnten bisher nur einige Tatsachen feststellen:

1. Die allgemeinen Versuchsbedingungen der stagoskopischen Methode, insbesondere die Feuchtigkeitsverhältnisse und die Temperatur, sind einzuhalten. Auch die Konzentration der Lösungen ist von großer Bedeutung. Versuchsfehler nach dieser Richtung hindern oft das Auftreten der rhythmischen Wellenbildung. So kommt es z. B. beim Influenzstagogramm der 1%igen $NaHCO_3$-Lösung mit 0,1%igen Gummi-arabicum-Zusatz anstelle der schönen konzentrischen Wellenareale des Zentrums zu Kämmerungen mit einem vom Zentralkristall aus streifig-radiär verlaufenden Aufbau. Es kann unter Umständen sogar zur völligen Verhinderung der zentralen Kämmerung kommen. Zwischen diesen streifig-radiär aufgebauten Arealen und den Zentrifugalwellen-Arealen besteht ein inniger Zusammenhang. Wir konnten zuweilen den Übergang der einen in die andere Form beobachten. Ebenso wie hier und beim $NaHCO_3$ kann es auch in den Stagogrammen anderer Substanzen mit Zentrifugalwellen oft zum Auftreten der radiärstreifigen Areale anstelle der Wellenbildung kommen und dies auch ohne greifbare Versuchsfehler.

2. Die zentralen Kristalle können nicht durch andere feinste Partikelchen ersetzt werden. Solche bewirken niemals rhythmische Wellen zentrifugalen Wachstums.

3. Manche rhythmische Wellenbildungen zentrifugalen Wachstums (s. später) entwickeln sich nur sehr zögernd und verlangen unbedingt den nötigen Feuchtigkeits- und Wärmegrad. Über den Einfluß bewegter feuchter Luft s. u.

4. Es war auffallend, daß alle rhythmischen Kristallwellen zentrifugalen Wachstums einander völlig glichen, ganz gleichgültig, um welche chemische Verbindung es sich dabei handelte, insofern nur die betreffende Substanz überhaupt in der Lage war, sich in dieser Weise zu verhalten (s. u.). Nur der Zentralkristall zeigte noch eine gewisse Eigentümlichkeit, obwohl auch seine Tracht sich meist sehr wesentlich von der bei der be-

treffenden Substanz üblichen unterscheidet. So kann man sich davon überzeugen, daß die rhythmischen Kristallwellen zentrifugalen Wachstums des Stagogramms einer ätherischen Sublimatlösung völlig denen des Influenzstagogramms des $NaHCO_3$ sowie jenen der ätherischen Lösungen der Benzoesäure usw. (s. u.) oder denen der wäßrigen Lösungen gewisser Aminosäuren gleichen. Man hat den Eindruck, als wären die rhythmischen Wellen zentrifugalen Wachstums eine besondere Form materieller Aggregation, bei deren Entstehung der Individualcharakter der betreffenden Substanz zurücktritt, wobei es allerdings unter Umständen plötzlich mitten in diesen Formationen zum Auftreten der für die Substanz typischen Kristalle kommen kann (s. u.). Bis zur völligen Klärung der Verhältnisse glauben wir annehmen zu dürfen, daß es sich bei der Entstehung der rhythmischen Wellen zentrifugalen Wachstums um einen Verdunstungsvorgang handelt, der rund um jedes einzelne Kristallisationszentrum beginnt und von diesem aus peripherwärts verläuft, ganz im Gegensatz zur Verdunstung des Gesamtstagogramms, die zentralwärts, also zentripetal, fortschreitet. Da die Verdunstung rhythmisch ist, kommt es in jeder Verdunstungspause zur Ablagerung einer Welle mit dem entsprechenden Kristalloidgehalt rund um den Zentralkristall und damit zur fortschreitenden zentrifugalen Kristallwellenbildung.

Ganz besonders interessant sind in dieser Hinsicht die rhythmischen Wellenbildungen ätherischer Lösungen. Betrachten wir das Stagogramm einer Lösung von Sublimat (2%ig) in Äther sulf. p. narc. (3). Hier sieht man an der Peripherie deutlich Wellenbildungen zentripetalen Wachstums. Als solche kann man ihre Entstehung auch unter dem Mikroskop verfolgen. Es handelt sich demnach nicht wie beim Influenzstagogramm des $NaHCO_3$ um nur scheinbare, sondern um echte zentripetal wachsende Kristallwellen, die sich deutlich auf die rhythmische Verdunstung des Äthers zurückführen lassen. Im Zentrum des Stagogramms sieht man jedoch genau dieselben konzentrischen Areale rhythmischer Wellen wie beim $NaHCO_3$. Leider ist es mikroskopisch unmöglich, den Werdegang dieser zentralen Wellenbildungen zu verfolgen. Dazu erfolgt die Verdunstung in diesem Bereich zu schnell (und eine Zeitlupenvorrichtung stand uns nicht zur Verfügung). Dennoch glauben wir uns dazu berechtigt, wenn auch mit allem Vorbehalt, aus der völligen Analogie der Bilder auch auf eine gleiche Genese schließen zu dürfen und demnach ein zentrifugales Wachstum der Kristallwellen des Sublimats annehmen zu können (s. u.). Wahrscheinlich erfolgt auch in diesem Falle die Verdunstung vom einzelnen Zentralkristall ausgehend peripherwärts rhythmisch fortschreitend. Es erhebt sich nur die Frage, was hier in völliger Abwesenheit eines Kolloids – denn die Versuche ergeben das gleiche Resultat, wenn man absoluten Äther als Lösungsmittel verwendet (s. auch w. u.) – die Ursache dieser rhythmischen Erscheinungen darstellt (s. u.).

Da wir bisher nur anorganische Substanzen zu unseren Versuchen benutzt hatten, gingen wir jetzt dazu über, höhermolekulare organische Verbindungen stagoskopisch zu untersuchen. Dabei sollte festgestellt werden, ob es organische Verbindungen gibt, die in ihrem Stagogramm bzw. Influenzstagogramm rhythmische Wellenbildungen aufzeigen. Dazu wurden wasserlösliche Substanzen verwendet. Zweitens wurden eine große Reihe ätherlöslicher organischer Verbindungen auf ihre Fähigkeit hin geprüft, rhythmische Wellen im Stagogramm ihrer ätherischen Lösungen zu bilden.

Zur Technik:

Wäßrige Lösungen: Es wurden 1%ige Lösungen in dreifach destilliertem Wasser verwendet, bzw. gesättigte Lösungen, wenn die Löslichkeit des Stoffes niedriger als 1% war. Wir untersuchten eine Reihe von Substanzen. Die interessantesten waren die Aminosäuren und gewisse Wirkstoffe (Vitamine und Hormone). Es gelangten durchweg chemisch reine Substanzen zur Verwendung. In vielen Fällen wurde trotzdem nochmals umkristallisiert. Die übliche Methode der Stagoskopie wurde strikte eingehalten, vor allem die Raumtemperatur zwischen 20° bis 25° C, vorzugsweise 20° C, und die relative Luftfeuchtigkeit von 50%, die auf keinen Fall überschritten und nur geringfügig unterschritten werden darf. Die Tropfengröße entsprach der verwendeten Platinöse von 1 mm Durchmesser. Doch machten wir fast immer auch Kontrollen mit großen, mittels Tropfenzähler gesetzten Tropfen. Im allgemeinen zeigte sich in letzteren eine Abnahme der rhythmischen Erscheinungen. Auch die Kapillarmethode wurde verwendet, d. h. mittels einer feinst ausgezogenen Glaskapillare Tropfen von etwa 0,1 mm Durchmesser gesetzt. Ferner benutzten wir oft ein an seinem Ende knöpfchenförmig geformtes Glasstäbchen. Dieses wird in einen großen Tropfen der Lösung getaucht und sodann auf das Deckgläschen senkrecht aufgedrückt. Je nachdem kann man auf diese Weise größere bis ganz kleinste Tropfen setzen. Es wurde stets eine große Anzahl verschiedensten Durchmessers auf das gleiche Deckglas gesetzt und nach Verdunstung mikroskopisch durchmustert. Stets wurden eine größere Anzahl von Tropfen derselben Lösung auf das gleiche Deckglas gesetzt bzw. die Versuche sehr oft wiederholt, um Abweichungen von der Norm auszuschließen. Nachdem die Tropfen gesetzt sind, muß man sie wie vorgeschrieben offen verdunsten lassen. Dabei soll man

ihnen nicht zu nahe kommen, um einen Einfluß des Atems auf die Kristallisation zu vermeiden. Auch bei der allenfalls notwendigen Beobachtung des Kristallisationsvorganges unter dem Mikroskop muß man durch einen Mund- und Nasenschutz verhindern, daß die Atemluft am Präparat entlang streift (s. w. u.). Manche der untersuchten Substanzen kristallisieren nur sehr zögernd aus ihren Lösungen. Man läßt die Stagogramme solange liegen, bis sich die Kristallisationen entwickelt haben, was bei manchen unter Umständen länger als einen Tag dauern kann. Die richtige Einhaltung der angegebenen Luftfeuchtigkeit ist dabei besonders wichtig (s. u.). Wenn von Influenzstagogrammen gesprochen wird, ist stets die 1%ige Lösung der betreffenden Substanz mit einem Zusatz von Gummi arabicum von 0,1% gemeint.

Alle Lösungen müssen frisch zur Verwendung kommen.

Ätherische Lösungen: Eine sehr große Anzahl von organischen Substanzen wurde untersucht. Von diesen zeigten nur einige rhythmische Erscheinungen im ätherischen Stagogramm. Es wurden 1%ige Lösungen verwendet; war die Löslichkeit in Äther jedoch geringer als 1%, so wurden gesättigte Lösungen hergestellt. Im allgemeinen verwendeten wir Äther sulf. pro narc., kontrollierten aber alle wichtigen Ergebnisse auch mit Lösungen der Substanzen im absoluten Äther, wobei, wie schon jetzt festgehalten werden kann, keinerlei Differenz eintrat. Wie bereits a. a. O. ausgeführt wurde, benutzten wir bei den Ätherstagogrammen zum Setzen der Tropfen einen Tropfenzähler bzw. eine Pipette. Mit diesem Instrument wird ein einziger großer Tropfen auf das Deckglas gesetzt. Der Tropfen soll nicht zu groß sein, keinesfalls soll jedoch, wie dies gerne geschieht, ein zweiter oder gar dritter Tropfen unabsichtlich hinzugefügt werden. Die Platinöse verwendeten wir seltener, doch sind die Resultate meist mit denen der großen Tropfen identisch. Dagegen sind flächenhafte Auftragungen der Lösungen verboten, da die rhythmischen Erscheinungen meist darunter leiden. Die Verdunstung des Äthers findet fast augenblicklich statt. Unmittelbar darauf muß die mikroskopische Untersuchung stattfinden, doch ist auch hier die Vermeidung der Atemluft geboten (s. w. u.). Auch die Einhaltung der relativen Luftfeuchtigkeit und Temperatur des Arbeitsraumes ist erforderlich.

Zur Darstellung feinerer Konturen ist es oft von Vorteil, sich des Phasenkontrastverfahrens bzw. der Enoptraltechnik zu bedienen. Als Vergrößerungen benutzten wir bei Okular 8 die Objektive 2,5 – 4,4 und 10 bzw. 20 bei Enoptraltechnik.

Aminosäuren

Es wurden die folgenden Aminosäuren stagoskopisch untersucht:

Glyzin	dl-Tryptophan
l(—)-Asparagin	dl-Asparaginsäure
Glutaminsäure	l(+)-Asparaginsäure
l-Arginin. hydrochl.	l-Cysteïn. hydrochlor.
Glyzyl-Glyzin	Alanin
dl-Leuzin	Methionin
l(—)-Tyrosin	dl-Lysin. dihydrochlor.
dl-Valin	

Von diesen zeigten eine mehr oder minder ausgeprägte Rhythmik im Stagogramm:

l(—)-Asparagin	Glyzyl-Glyzin
Glutaminsäure	Asparaginsäuren
l-Arginin hy.	

1. Glyzyl – Glyzin

Ganz besonders imponierende zentrifugal wachsende rhythmische Wellen bieten die Stagogramme des Glyzyl-Glyzins. Malachitähnliche Formationen können oft beobachtet werden (Abb. 3). Das Influenzstagogramm unterscheidet sich nicht vom einfachen Stagogramm.

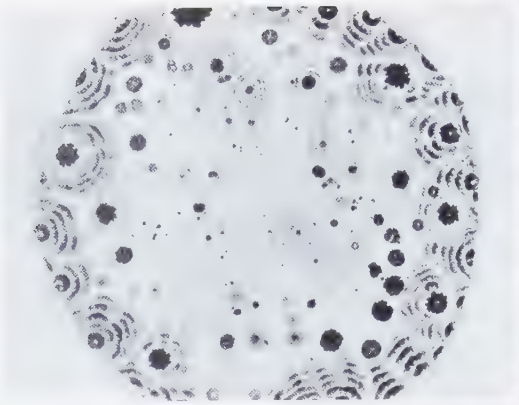
Beobachtet man unter dem Mikroskop die Entstehung der rhythmischen Wellen, so sieht man zuerst ein oder mehrere kleine Wellenzentren an verschiedener Stelle des Stagogramms auftreten. Die weitere Entwicklung dieser Zentren erfolgt relativ langsam und zögernd. Man kann genau verfolgen, wie sich Welle um Welle anlagert. Bei einer dieser Untersuchungen arbeiteten wir aus Versehen ohne Gesichtsmaske, so daß die Atemluft über das Stagogramm hinstreichen konnte. Bei dieser Gelegenheit konnten wir die interessante Feststellung machen, daß sich die rhythmischen Wellen zeitlich genau entsprechend unseren Atemzügen entwickelten. Jedes Exspirium wurde mit der Bildung einer oder mehrerer rhythmischer Wellen beantwortet. Wir hielten diese Erscheinung zuerst für einen Zufall, aber durch mehrfache genaue Kontrollen konnten wir uns von ihrer Gesetzmäßigkeit überzeugen. Die rhythmischen Wellen reagierten sogar auf die Art und Weise, wie die Atemluft über das Präparat hinstrich. So erzeugte ein kräftiger Hustenstoß eine sehr intensive Welle, bzw. Wellen, der dann bei wieder einsetzender normaler Atmung zartere folgten. Ein neuerlicher Hustenstoß hatte wieder den ursprünglichen Erfolg. Es konnte festgestellt werden, daß sämtliche zentrifugal wachsenden Wellen, deren Entwicklung so langsam verläuft, daß sie einer mikroskopischen Beobachtung zugänglich sind, gleichgültig welche Zusammensetzung die gelöste Substanz auch hat, diese Phänomene mehr oder minder deutlich aufweisen.

Die Ursache dieser Erscheinung ist zweifellos die bewegte feuchte Luft. Davon konnten wir uns dadurch überzeugen, daß wir einen über Wasser geleiteten Luftstrom auf die Stagogramme einwirken ließen. Das Ergebnis war mit dem der Atemluft identisch. Dagegen hatte ein trockener Luftstrom keinerlei Wirkung. Es wäre möglich, daß auch die Entwicklung der Zentrifugalwellen im unbeeinflußten Stagogramm mit der Einwirkung von Luftbewegungen im Versuchsraum zusammenhängen (s. u.) (wobei naturgemäß die relative Luftfeuchtigkeit 50% beträgt). Dagegen ist es zur Durchführung des geschilderten Atemluftversuches zweckmäßig, die Luftfeuchtigkeit etwas niedriger (um 40%) zu halten. Bei dieser niedrigen Luftfeuchtigkeit kann man auch den folgenden Versuch machen:

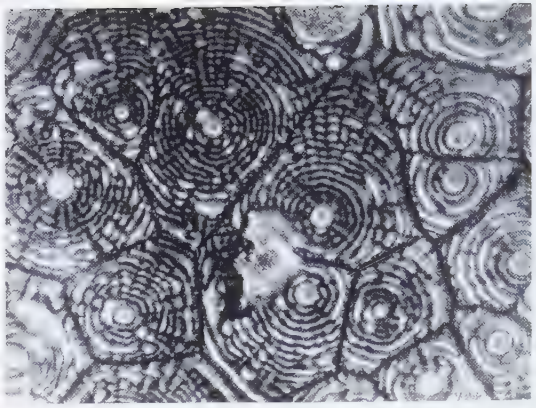
Man setzt auf zwei Deckgläschen je drei bis vier Stagogramme der 1%igen Glyzyl-Glyzin-Lösung. Außerdem wird auf dem einen Deckglas in der Nähe der Stagogramme ein großer Tropfen Wasser gebracht. Die Deckgläschen werden in größerer Entfernung voneinander zur Verdunstung der Tropfen liegengelassen. Man kann sich nun davon überzeugen, daß die Kristallisation der Tropfen des mit einem Wassertropfen beschickten Deckglases wesentlich früher beginnt und vollkommener verläuft als auf dem anderen. Ist man demnach aus irgendeinem Grunde nicht in der Lage, die nötige relative Luftfeuchtigkeit des Versuchsraumes herzustellen, so kann man sich mit Erfolg dieser Methode des großen Wassertropfens bedienen.

2. Asparagin

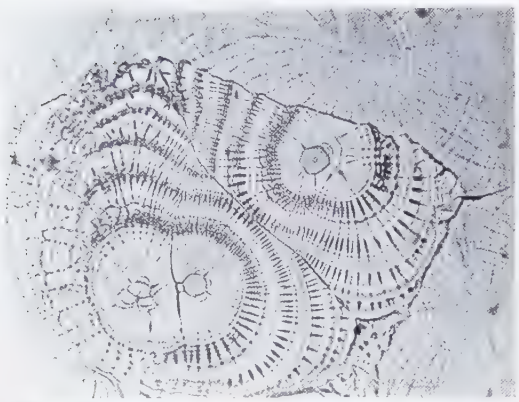
Das Stagogramm zeigt sehr schöne Zentrifugal-Wellen. Diese entspringen aus multiplen Zentren und wachsen gegeneinander, um sich schließlich durch unregelmäßige Straßenbildungen voneinander abzugren-



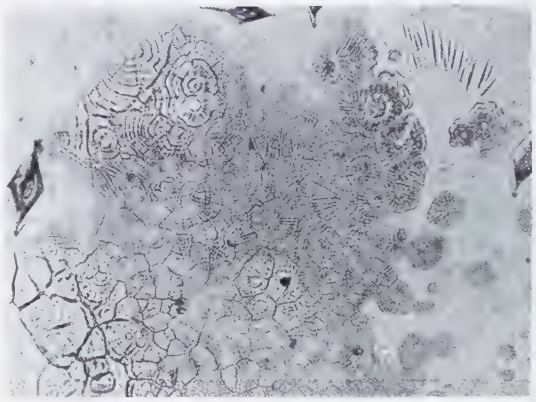
1



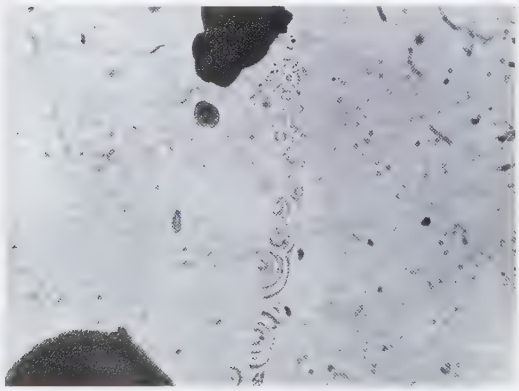
2



3

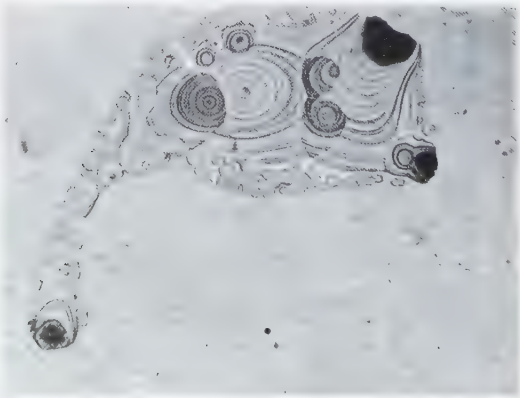


4

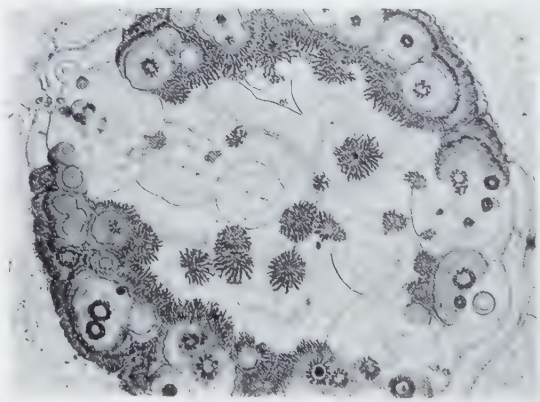


5

6

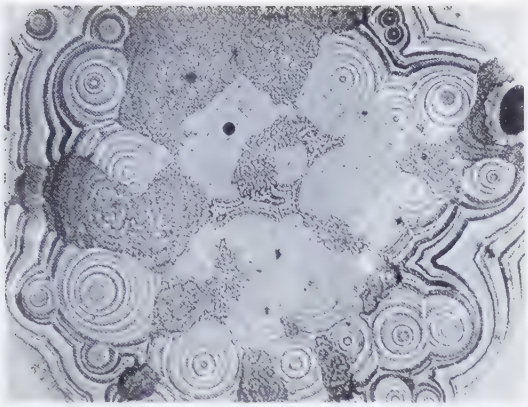


7

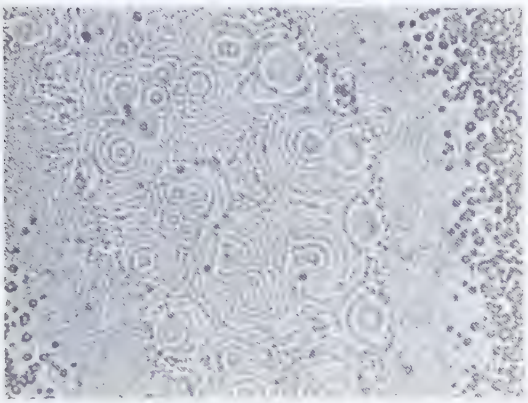


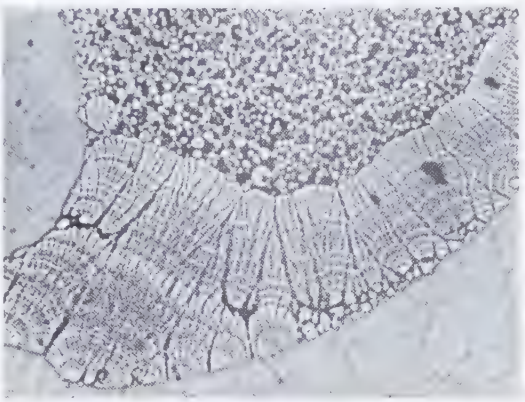
8

Abb. 1. Influenzstagogramm (0,1%ige Gummi-arabicum-Gehalt) des $NaHCO_3$. Beginn der zentralen Zentrifugalwellenbildungen. – Abb. 2. Influenzstagogramm (0,1% Gummi-arabicum-Gehalt) des $NaHCO_3$. Zentrum mit Zentrifugalwellen-Arealen. Enoptral-Phasenkontrastverfahren Obj. 20, Okul. 8. Abb. 3. Stagogramm der 1%igen wäßrigen Lösung des Glyzyl-Glyzins. – Abb. 4. Stagogramm der 1%igen wäßrigen Lösung des l(—)-Asparagins. Abb. 5. Stagogramm der 1%igen wäßrigen Lösung der Glutaminsäure. Stärkere Vergrößerung. Abb. 6. Stagogramm der 1%igen wäßrigen Lösung des Glyzins. Abb. 7. Glutaminsäure-Glyzin. Stagogramm des Gemisches der 1%igen wäßrigen Lösungen im Verhältnis 1 : 1. – Abb. 8. Glutaminsäure-Glyzin. Influenzstagogramm (0,1% Gummi-arabicum-Gehalt) des Gemisches der 1%igen wäßrigen Lösungen im Verhältnis 1 : 1

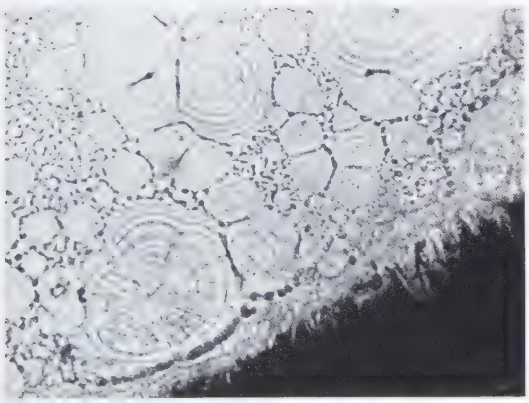


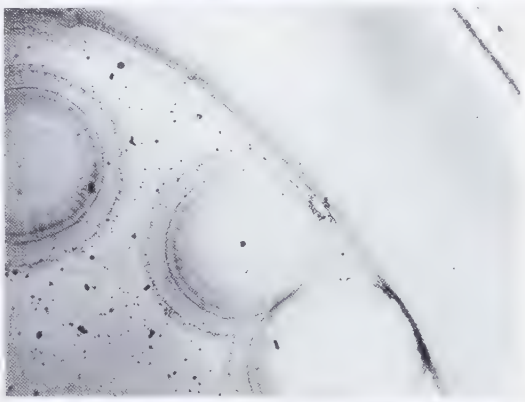
10



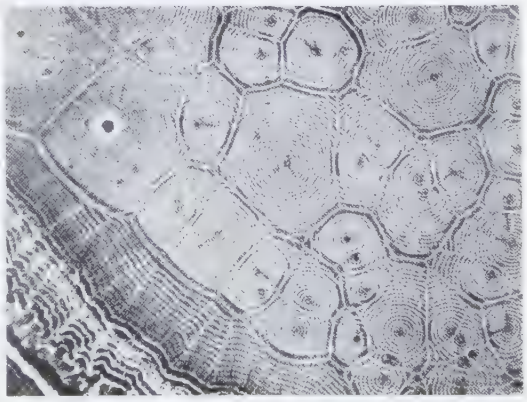


12



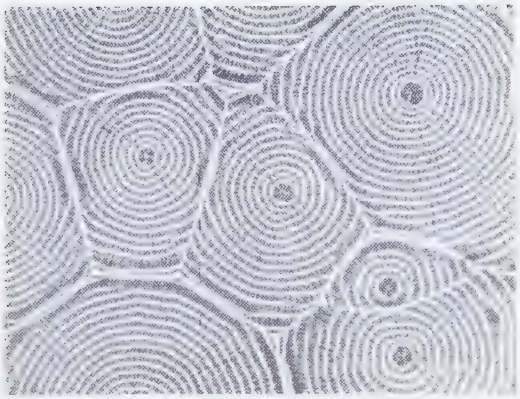


14

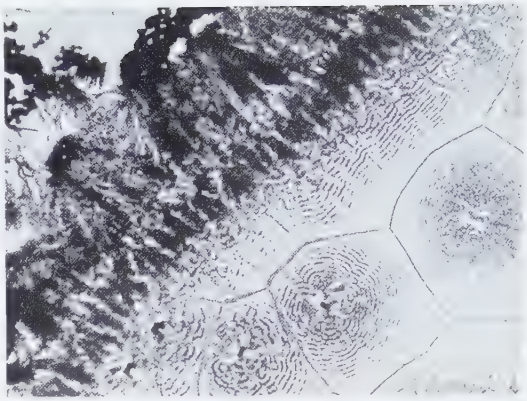


16

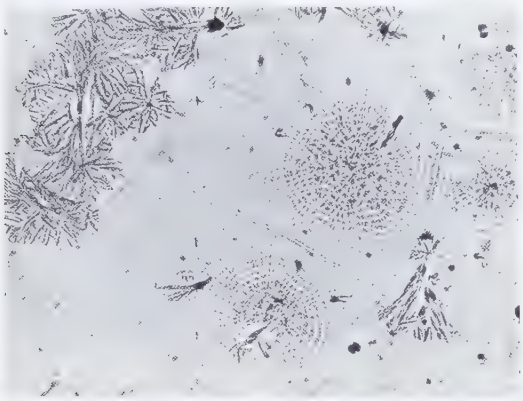
Abb. 9. l(—)-Asparagin-Glyzin. Stagogramm des Gemisches der 1% igen wäßrigen Lösungen im Verhältnis 1 : 1. – Abb. 10. dl-Asparaginsäure-Glyzin. Stagogramm des Gemisches der 1% igen wäßrigen Lösungen im Verhältnis 1 : 1. – Abb. 11. Glutaminsäure-l-Arginin. hydrochlor. Stagogramm des Gemisches der 1% igen wäßrigen Lösungen im Verhältnis 1 : 1. Stärkere Vergrößerung. – Abb. 12. dl-Valin-l-Arginin. hydrochlor. Stagogramm des Gemisches der 1% igen wäßrigen Lösungen im Verhältnis 1 : 1. Stärkere Vergrößerung. – Abb. 13. Influenzstagogramm (0,1% Gummi-arabicum-Gehalt) des großen Tropfens der 1% igen wäßrigen Lösung des Aneurins. Stärkere Vergrößerung. – Abb. 14. Influenzstagogramm (0,1% Gummi-arabicum-Gehalt) des großen Tropfens der 1% igen wäßrigen Lösung der Askorbinsäure. – Abb. 15. Cholesterin 1% ig in Äther sulf. abs. Zentripetalwellen um Fremdkörper. – Abb. 16. Stagogramm der 1% igen Lösung der Benzoesäure in abs. Äther



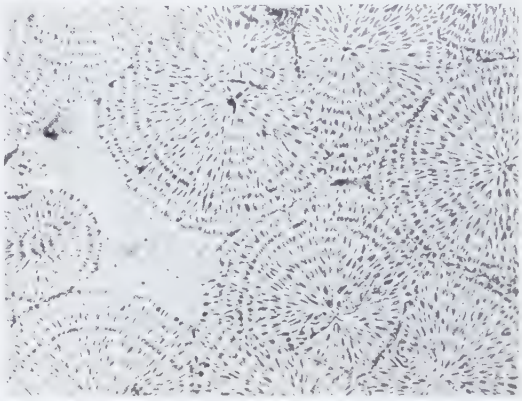
17



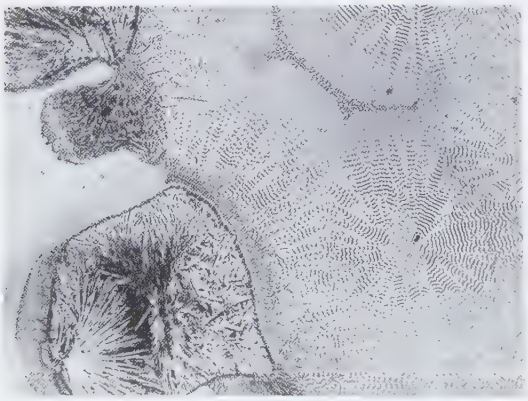
18



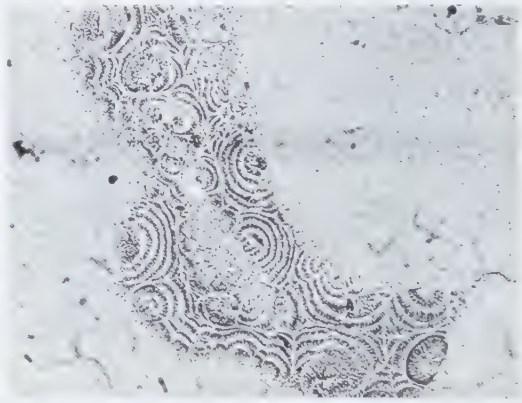
19



20

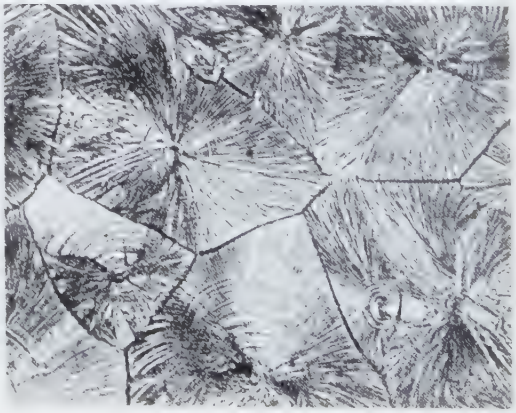


21



22

23



24

Abb. 17. Stagogramm der 1%igen Lösung der Benzoesäure in abs. Äther. Stärkere Vergrößerung. – Abb. 18. Stagogramm der 1%igen Lösung der Anthranylsäure in abs. Äther. – Abb. 19. Stagogramm der 1%igen Lösung der Anthranylsäure in abs. Äther. Stärkere Vergrößerung. – Abb. 20. Stagogramm der ges. Benzilsäure-Lösung in abs. Äther. Stärkere Vergrößerung. Abb. 21. Stagogramm der ges. Benzilsäure-Lösung in abs. Äther. Stärkere Vergrößerung. – Abb. 22. Stagogramm der 1%igen Lösung des Cholesterins in abs. Äther. Stärkere Vergrößerung. – Abb. 23. Stagogramm der 1%igen Lösung der Phthalsäure in abs. Äther. – Abb. 24. Stagogramm der 1%igen Lösung der Phthalsäure in abs. Äther. Stärkere Vergrößerung

zen (Abb. 4). Auf der rechten Seite der Abbildung kann man die Wellenzentren in verschiedenen Stadien der Entwicklung gut erkennen. Am Rande des Stagogramms entwickeln sich gleichzeitig große Asparaginkristalle, die sehr schön ausgebildet sind und auch eine gewisse Schichtung erkennen lassen. Wir verweisen an dieser Stelle auf die obigen Bemerkungen über gleichzeitiges Vorhandensein von rhythmischer Wellenbildung, die mehr oder minder von der chemischen Zusammensetzung der Substanz unabhängig ist und den für letztere charakteristischen Kristallen. Die Darstellung der rhythmischen Wellen im Stagogramm des Asparagins gelingt nicht immer in gleicher Vollkommenheit, die genaue Einhaltung der Bedingungen (s. o.) ist streng erforderlich, außerdem ist es wichtig, daß eine starke Retraktion der Flüssigkeit vom Zentrum gegen die Peripherie des Tropfens im Laufe der Verdunstung vermieden wird. Aus diesem Grunde gelingt sie im Influenzstagogramm oft besser als im einfachen Stagogramm. Auch die Kapillarmethode und Glasstäbchenmethode kann zu schönen Ergebnissen führen. Dagegen verschwindet die Rhythmik im großen Tropfen. Alle Kristallisationen des Asparagins verlaufen sehr zögernd.

3. *Glutaminsäure*

Die Darstellung der zentrifugal wachsenden Wellen im Stagogramm der Glutaminsäure gelingt nur selten. Meist zeigt dieses einen dicken peripheren amorph imponierenden Randgürtel, wie er teilweise in Abb. 5 oben und unten dargestellt ist. Zuweilen gelingt es jedoch, in Aufsplitterungen dieses Gürtels rhythmische Wellenbildungen aufzufinden, wie man sie sehr schön in obiger Abbildung sehen kann. Sehr viel häufiger und ausgedehnter kann man im Influenzstagogramm die rhythmischen Wellen der Glutaminsäure zur Darstellung bringen. Im großen Tropfen kommt es nur gelegentlich in einer kleinen Stelle zu rhythmischen Bildungen, die jedoch mehr schuppigen Charakter besitzen, in der Mehrzahl der Fälle entwickeln sich nur eine große Zahl von Glutaminsäurekristallen ohne irgendwelche rhythmische Erscheinungen.

4. *Arginin*

Die Darstellung der rhythmischen Wellen des Arginin. hydrochlor. gelingt meist nur im Influenzstagogramm und auch dort durchaus nicht regelmäßig. Die Rhythmik ist auch insofern anders, als sich die Wellen von einem einzigen Zentrum des Influenzstagogramms aus über das ganze Präparat hin ausbreiten.

5. *Asparaginsäure*

Sowohl die dl- als auch die l(+)-Asparaginsäure kristallisiert sehr zögernd. Rhythmische Wellen sind nur sehr selten zu produzieren. Es gelang uns manchmal mit der Kapillarmethode.

Bei allen anderen untersuchten Aminosäuren konnten keine Zentrifugal-Wellen beobachtet werden. Dagegen kommt es manchmal zum Auftreten von Zentripetal-Wellen. Dies ist vor allem bei Valin, aber auch zuweilen beim Leuzin der Fall. Aus sofort zu erörternden Gründen wollen wir aber noch das Stagogramm des Glyzins beschreiben.

6. *Glyzin*

Das Glyzin zeigt niemals irgendwelche rhythmischen Erscheinungen in seinen Stagogrammen. Das Stagogramm des Glyzins (Abb. 6) weist eine völlig gleichmäßige Verteilung der eigenartigen straußfederförmigen Kristallisationen über seine ganze Fläche auf. Dabei wird die ursprüngliche Kontur des Tropfens voll erhalten. Beobachtet man die Entwicklung des Stagogramms unter dem Mikroskop, so kann man nach Abdunstung des größten Teils des Lösungsmittels ein explosives Einsetzen der Kristallbildung beobachten, wobei kein Unterschied zwischen Randzone und Zentrum besteht und, wie gesagt, die ursprüngliche Tropfenkontur voll erhalten bleibt. Dies ist um so auffallender, als die Wasserlöslichkeit des Glyzins hoch ist (23,3). Wir vermuteten daher eine kolloidale Verunreinigung unseres Präparates. Aber trotz Rekristallisation erhielten wir das gleiche Ergebnis. Nur selten kommt es vor der Kristallisation zu einer geringen Retraktion des Tropfens. Im großen Tropfen verschwinden die zierlichen Kristallisationen. Große spießförmige Kristalle treten auf, die sich vor allem am Rande des Stagogramms anhäufen.

Wir gingen nun an die Untersuchung der Kombinationen von Aminosäuren im Stagogramm. Zu diesem Zwecke wurden stets gleiche Teile der entsprechenden 1%igen Lösungen gut miteinander vermischt und sofort stagoskopiert. Es wurden auch stets die Influenzstagogramme dieser Mischungen, sowie die großen Tropfen angefertigt, eventuell die Kapillar- und Glasstäbchenmethode verwendet, doch soll ihrer nur dann Erwähnung getan werden, wenn sich Besonderheiten zeigten.

Es wurden die Kombinationen sämtlicher oben angeführter Aminosäuren untersucht. Es wurden jedoch nur dann rhythmische Wellen festgestellt, wenn zumindest eine der beiden Aminosäuren bereits solche in ihrem Stagogramm hatte erkennen lassen. Dagegen – und deshalb werden diese Untersuchungen überhaupt hier beschrieben – wurde in vielen Fällen durch die Kombination der Aminosäuren eine intensive Steigerung der Rhythmik hervorgerufen und dies interessanterweise auch durch Vermischung mit einer an sich arhythmischen Aminosäure. Es sollen hier nur jene Kombinationen von Aminosäuren beschrieben werden, bei denen es zu dieser Rhythmussteigerung kam.

7. *Glutaminsäure – Glyzin*

Abb. 7 zeigt das Stagogramm dieser Kombination. Während die Kristalle des Glyzins überhaupt nicht auftreten, kommt es zu einer intensiven Steigerung der rhythmischen Wellenbildung. Wie aus der Form des Stagogramms ersichtlich, findet eine lebhafte Retraktion des Tropfens statt.

Im Influenzstagogramm wird eine weitere Intensivierung der rhythmischen Wellenbildung bewirkt. Die Abb. 8 zeigt das Influenzstagogramm mit Gummiarabicum-Zusatz. Aber auch andere Kolloide wirken im gleichen Sinne. Die Wirkung des Kolloidzusatzes ist vor allem auch durch die Erhaltung der gesamten Tropfenkontur gegeben.

Das Ergebnis dieser Mischung ist dadurch interessant, daß das Glyzin, obwohl an sich ohne jede

Rhythmik, bei seinen Kombinationen mit gewissen Aminosäuren deren Rhythmik mächtig steigert. Dies findet auch statt bei

8. Asparagin – Glyzin

Abb. 9 zeigt das positive Ergebnis dieser Mischung im Stagogramm. Dasselbe Bild im Influenzstagogramm.

9. dl-Asparaginsäure - Glyzin

Auch die Kombination *dl*-Asparaginsäure - Glyzin (Abb. 10) zeigt schöne rhythmische Wellen im allerdings sehr schrumpfenden Stagogramm. Die Kristallisation dieser Kombination verläuft sehr zögernd. Im reinen dl-Asparaginsäurestagogramm gelingt es aber nur sehr selten, Zentrifugalwellen zu erzeugen, und diese sind dann äußerst zart. In gleicher Weise wirkt Glyzin auf l-Asparaginsäure.

Interessanterweise wird die schöne Rhythmik des Glyzyl-Glyzins durch die Kombination mit Glyzin nicht verstärkt, sondern vernichtet. Auch Kombinationen zwischen zwei an sich rhythmisch kristallisierenden Substanzen ergeben oft keine Steigerung, sondern eine Aufhebung (z. B. auch die Kombination des Glyzyl-Glyzins mit Glutaminsäure, Asparagin und Arginin) bzw. Abschwächung der Rhythmik (z. B. Asparagin-Glutaminsäure. Dagegen Verstärkung der Rhythmik dieser Kombination im Influenzstagogramm). Zuweilen allerdings auch eine Verstärkung wie bei der Kombination

10. Glutaminsäure – Arginin

Außer dem Glyzin kommt auch zuweilen anderen an sich arrhythmischen Substanzen wie dem Tyrosin, dem Tryptophan und dem Cystein (allerdings nur in Kombination mit l-Asparaginsäure) eine schwach rhythmussteigernde Wirkung zu (Abb. 11).

11. Valin – Arginin

Auch die Kombination Valin Arginin, von denen das Valin an sich nur Zentripetalwellen hervorbringt, bedingt eine zentrifugale Wellenrhythmikverstärkung des Arginins. Abb. 12 zeigt das eine Ende eines stark geschrumpften Stagogramms dieser Kombination bei stärkerer Vergrößerung.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß, abgesehen von den uns hier interessierenden rhythmischen Erscheinungen, die Stagogramme bzw. Influenzstagogramme verschiedener arhythmischer und daher hier nicht erwähnter Aminosäuren-Kombinationen sehr interessante Trachtveränderungen aufweisen.

Von anderen wasserlöslichen Substanzen, die zentrifugale Wellenrhythmik aufweisen, seien hier noch das Aneurin (Vitamin B_1) sowie die Ascorbinsäure (Vitamin C) erwähnt. Beide Stoffe zeigen diese Rhythmik, allerdings nur im Influenzstagogramm, das Aneurin angedeutet auch im Stagogramm. Die Zentrifugalwellen treten nur stellenweise auf. Ausnahmsweise ist in beiden Fällen der große Tropfen zu ihrer Darstellung geeigneter (Abb. 13 und 14).

Die Rhythmik in den Stagogrammen ätherischer Lösungen

In der Fortsetzung der a. a. O. (3) besprochenen Untersuchungen über die Rhythmik von Stagogrammen ätherischer Lösungen wurden von uns nun eine große Reihe ätherlöslicher organischer Substanzen stagoskopisch geprüft. Dabei konnten sehr interessante Ergebnisse gewonnen werden. Eine Reihe von organischen Stoffen zeigte schöne rhythmische Wellen. Dabei muß wieder zwischen zentripetal und zentrifugal wachsenden wohl unterschieden werden.

Zentripetal wachsende Wellen sind im Ätherstagogramm sehr häufig. Sie kommen bei einer großen Anzahl von Substanzen vor, und man kann schon oft mit freiem Auge ihr Entstehen aus der intermittierenden Verdunstung des Lösungsmittels beobachten. Die Zentripetal-Wellen umfassen wie stets die Peripherie des gesamten Tropfens und schreiten in großen Wellenzügen zentralwärts. Die periphere Grenze der meisten Ätherstagogramme zeigt insofern eine Besonderheit, als sich oft nach dem Absetzen des Tropfens eine große Anzahl fingerförmiger Fortsätze des Randes entwickelte. In diesen Fortsätzen kommt es manchmal sofort zur Entwicklung der für die in Lösung befindliche Substanz charakteristischen Kristalle. Auch in der ersten peripheren Welle des Stagogramms kommt es noch meistens zu einer typischen Kristallisation. Je weiter die Wellen zentralwärts fortschreiten, um so mehr verlieren die Kristallisationen ihr ursprüngliches Gepräge.

Die Wirkung von Fremdkörpern auf die zentripetale Rhythmik ist sehr verschieden je nach der vorliegenden Substanz. Bei manchen tritt durch sie eine mächtige Steigerung der Wellenbildung ein [Sublimat, Cholesterin (Abb. 15) u. a.], bei manchen sind sie vollkommen wirkungslos (Phthalsäure u. a.). Die Zahl der auftretenden Zentripetal-Wellen ist verschieden groß, mehr oder weniger weit vom Zentrum entfernt erlöschen sie.

Nur einige wenige der zahlreichen untersuchten Verbindungen zeigen auch zentrifugal wachsende Wellen. Wahrscheinlich gibt es außer den von uns gefundenen noch eine größere Anzahl, doch war es uns bisher nicht möglich, alle in Frage kommenden Substanzen zu untersuchen. Alle Zentrifugal-Wellen gehen von verschiedenen Zentren aus, wachsen von dort aus in konzentrischen Wellen nach allen Seiten, bis sie schließlich aufeinanderstoßen. Dann bilden sich Straßenzüge, die die einzelnen Wellenareale voneinander trennen. Der hier geschilderte Prozeß war bisher nur in einem Falle tatsächlich der Beobachtung zugänglich (s. u.), in allen übrigen Fällen findet die Bildung der rhythmischen Wellenareale schlagartig statt, so daß die Art ihres Entstehens nur aus der Analogie erschlossen, aber nicht wahrgenommen werden kann. Bis zu ihrer endgültigen Erfassung

mit einem zeitraffenden Aufnahmegerät ist ihre Bildungsart daher noch hypothetisch, aber mit größter Wahrscheinlichkeit zentrifugaler Natur. Wenn wir demnach von zentrifugalen Wellenarealen sprechen, so geschieht dies mit dieser Einschränkung. Diese Wellenareale entwickeln sich stets an Stellen, wo die Schicht des Stagogramms sehr dünn ist. Meist ist dies das Zentrum des Stagogramms, aber durchaus nicht immer. Man findet sie manchmal auch knapp neben den Randpartien, oft auch exzentrisch an den verschiedenen Orten. Es sollen nun die einzelnen Substanzen, deren Äther-Stagogramm zentrifugale Wellenareale aufweist, besprochen werden. Es sind dies:

Benzoesäure	Benzilsäure
Anthranylsäure	Zimtsäure
Phthalsäure	Cholesterin

1. Benzoesäure

Abb. 16 zeigt einen Teilausschnitt des Randes sowie des Zentrums des Stagogramms der wie stets 1%igen ätherischen Lösung. Man kann sehr schön die zentripetalen Randwellen und daran zentralwärts anschließend die zentrifugalen Wellenareale unterscheiden. Abb. 17 bringt letztere bei stärkerer Vergrößerung. Man erkennt deutlich den zentralen Kristall jedes Wellenareals. An ihn schließen sich dann eine mehr oder minder große Zahl von Kristallwellen. Das Bild ist im Wesen völlig mit den Wellenarealen der ätherischen Sublimatstagogramme, aber auch mit jenen der wäßrigen Natriumbikarbonat-Stagogramme identisch. Wie wir sofort sehen werden aber auch mit jenen anderer zentrifugale Wellenrhythmik zeigenden organischen Verbindungen.

2. Anthranylsäure

Abb. 18 stellt einen Ausschnitt des Randes und der daran anschließenden Partie des Stagogramms dar. Am Rande sieht man ausgebildete Kristallisationen, die nach einer einzigen zentripetalen Welle schon in die zentrifugalen Wellenareale überleiten. Es ist nun sehr interessant zu beobachten, wie es zuweilen mitten in diesen Arealen zum Aufschießen typischer Kristallbildungen kommt (Abb. 19). Man hat dann tatsächlich den Eindruck, als wären, wie bereits weiter oben angedeutet wurde, die rhythmischen Areale nur eine tiefere allgemeinere Grundorganisation der Materie, aus der plötzlich die höhere individuelle Kristallform herauszuwachsen vermag.

3. Benzilsäure

Ihr Stagogramm ist zweifellos das interessanteste dieser Gruppe. Dies aus dem Grunde, weil sie bisher der einzige Stoff ist, bei dem wir in der Lage sind, die Entwicklung der zentrifugalen Kristallwellen unter dem Mikroskop zu verfolgen. Denn trotzdem es sich auch hier um eine ätherische Lösung handelt, entstehen die Wellenareale nur zögernd nach der Verdunstung des Lösungsmittels, in ganz gleicher Weise, wie wir dies z. B. beim Glyzyl-Glyzin gesehen haben.

Außerdem kann man auch hier das merkwürdige Phänomen der Beeinflussung des Wachstums der Wellenkomplexe durch die Atemluft bzw. den feuchten Luftstrom beobachten. Abb. 20 zeigt in stärkerer Vergrößerung verschieden große, z. T. noch wachsende, z. T. bereits vollkommen entwickelte Wellenareale.

In Abb. 21 sieht man einen Ausschnitt aus der Randpartie und den an sie anschließenden Teilen eines anderen Stagogramms der Benzilsäure. Hier soll vor allem gezeigt werden, wie abrupt neben den schönen Kristallisationen der fingerförmigen Fortsätze eine Zone von zentrifugalen Wellenarealen einsetzt.

Werden bei der Herstellung der Stagogramme der Benzilsäure Fehler begangen, wie z. B. statt eines Tropfens mehrere übereinander gelagert oder flächenhaft verbreitert, die relative Feuchtigkeit zu niedrig gehalten usw., so kann es vorkommen, daß sich überhaupt keine rhythmischen Wellen entwickeln und das ganze Präparat von regulären Kristallisationen erfüllt ist bzw. nur sehr spärliche Wellenareale in Erscheinung treten. Aber selbst in solchen kann man durch den feuchten Luftstrom die rhythmischen Wellenbildungen hervorrufen bzw. fördern.

Die drei folgenden Substanzen zeigen eine seltenere Entwicklung der rhythmischen Zentrifugalwellen. Dies gilt vor allem für das Stagogramm der Zimtsäure. Auch das Cholesterin weist nur spärlichere und dann ungewohnterweise an den peripheren Teilen des Stagogramms sitzende Wellenbildungen auf. Abb. 22 stellt diese in stärkerer Vergrößerung dar, und man kann ihre Übereinstimmung mit dem Wellenbild der anderen Substanzen erkennen. Ansonsten entwickeln sich im Cholesterinstagogramm eine Reihe schöner Zentripetalwellen.

Sehr häufig beobachtet man die rhythmischen Zentrifugalwellen im Stagogramm der Phthalsäure. Sie entwickeln sich allerdings meist innerhalb von radiär-streifigen Arealen und sind daher nicht so rein und vollkommen wie die der Benzoesäure, Anthranylsäure und Benzilsäure. Abb. 23 zeigt die zentripetalen Randwellen mit der anschließenden Zone der Zentrifugalwellen, Abb. 24 diese letzteren bei stärkerer Vergrößerung.

Fassen wir die Ergebnisse der Untersuchungen zusammen, so können wir feststellen, daß die Rhythmik in den Stagogrammen der geprüften wasserlöslichen organischen Substanzen vielfach auch ohne Zusatz eines Kolloids zustande kommt, so daß sich das Influenzstagogramm nicht wesentlich vom Stagogramm unterscheidet. Wir vermuteten anfangs aus diesem Grunde, daß ganz geringe kolloide Verunreinigungen der verwendeten Substanzen vorlägen; da jedoch auch nach Umkristallisation die gleichen Resultate erzielt wurden, erschien diese Annahme wenig wahrscheinlich. Eine weitere Möglichkeit der Erklärung wäre die seinerzeit bereits diskutierte Frage des Einflusses von im destillierten Wasser noch enthaltenem Kolloid auf die betreffenden Substanzen. Schließlich erwogen wir noch einen eventuellen Einfluß der Gestaltung des Moleküls (eine Überlegung, die uns zur Untersuchung des Glyzyl-Glyzins führte; leider waren wir bisher nicht in der Lage, andere ähnliche Verbindungen zu stagoskopieren).

Weiter konnte festgestellt werden, daß eine Reihe anderer organischer Substanzen

in den Stagogrammen ihrer ätherischen Lösungen eine ganz ähnliche Rhythmik aufweisen. Ferner konnte gezeigt werden, daß die bewegte feuchte Luft einen regelmäßig fördernden Einfluß auf das Wachstum der Zentrifugalwellen gewisser wäßriger und ätherischer Stagogramme ausübt. Anderseits fällt es schwer anzunehmen, daß die schlagartig entstehenden Wellenareale der Benzoesäure bzw. Anthranylsäure nur durch die Bewegung der feuchten Luft des Verdunstungsraumes zustande kommen. Auch ein Wassergehalt des Äthers kann dafür nicht verantwortlich gemacht werden, da, wie bereits erwähnt, auch die Lösungen dieser Stoffe in absolutem Äther die gleichen Wellenbildungen zeigen.

Ferner erscheint es uns bemerkenswert, daß außer den genannten organischen Substanzen auch gewisse anorganische Verbindungen Zentrifugalrhythmik aufweisen, wie das Sublimat im Ätherstagogramm und das Natriumbikarbonat im wäßrigen Influenzstagogramm, d. h. nur nach Zusatz eines Kolloids.

Die Genese der Zentrifugalwellenrhythmik erscheint demnach bis jetzt ungeklärt.

Zusammenfassung

Es wird eine Einteilung der von uns in Stagogrammen und Influenzstagogrammen beschriebenen rhythmischen Wellenbildungen in zentripetal und zentrifugal wachsende vorgenommen. Vor allem letztere, die meist von verschiedenen Zentren des Stagogramms ausgehen und sich durch rhythmisch intermittierende Anlagerung vergrößern, werden stagoskopisch in den wäßrigen Lösungen gewisser Aminosäuren (und deren Kombinationen) sowie einiger anderer organischer Substanzen nachgewiesen, beschrieben und gewisse ihrer Eigentümlichkeiten aufgezeigt. Eine ganz ähnliche Wellenrhythmik konnte aber auch in den Stagogrammen der ätherischen Lösungen einer Reihe anderer organischer Verbindungen aufgefunden werden. Eine Diskussion über das Wesen dieser Wellenrhythmik, deren Genese noch unklar ist, beschließt die Untersuchungen.

Schrifttum

1) Solé, A., Z. analyt. Chem. **142**, 6, 412 (1954).
2) Solé, A., Kolloid-Z. **137**, 15 (1954).
3) Solé, A., Kolloid-Z. **143**, 73 (1955).
4) Solé, A., Kolloid-Z. **151**, 50 (1957).
5) Solé, A., Tschermaks mineral. petrogr. Mitt. **5**, 3, 162 (1955).
6) Solé, A., Österr. zoolog. Z. **5**, 3, 366 (1954).
7) Solé, A., Wien. Arch. Psych. Neurol. **4**, 2, 83 (1954).
8) Solé, A., Klin. Monatsbl. Augenheilk. **126**, 4, 446 (1955).
9) Solé, A., Österr. Z. Kinderheilk. **11**, 2–4, 344 (1955).
10) Solé, A., Österr. Z. Kinderheilk. **11**, 2–4, 355 (1955).
11) Solé, A., Neue Österr. Z. Kinderheilk. **1**, 1, 71 (1955).
12) Solé, A., Wien. klin. Wschr. **64**, Nr. 1, 24 (1952).
13) Solé, A., Med. Klin. **1951**, Nr. 23, 680a.

Aus dem Eduard Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Umsetzung von Blei(II)-oxyd mit Wasser

(Chemische Reaktionen in Grenzflächenzonen fester Stoffe I[1])

Von H. W. Kohlschütter und H. Buss

Mit 8 Abbildungen in 13 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 3. Oktober 1956)

1. Der elektronenmikroskopische Befund

Werden pulverförmige, als „rein" bezeichnete Präparate von gelbem Blei(II)-oxyd in Wasser suspendiert, dann tritt bei 20°C sofort Reaktion ein. In wenigen Minuten bildet sich ein festes, farbloses Reaktionsprodukt, das auffallende morphologische Eigenschaften besitzt (Abb. 1).

Die dunklen Bereiche in der Mitte der abgrenzbaren Teilchen enthalten unverändertes Bleioxyd. Jedes der ursprünglichen Bleioxydkörner ist umgeben von einer nur etwa 100 Å dicken Schicht des Reaktionsproduktes. Dicke und Durchmesser der Teilchen nehmen auch in langen Zeiten nicht zu.

Einflüsse auf diese Erscheinung haben der Verteilungszustand des eingesetzten Bleioxyds und der Reinheitsgrad der beiden Komponenten Bleioxyd und Wasser. Die Erscheinung ist leicht reproduzierbar. Sie ist schon von R. Meldau und M. Teichmüller (1) beobachtet worden.

Besonders auffallend ist der Befund, daß sich um jedes Bleioxydkorn konzentrisch ein (scheinbar einheitliches) Individuum des festen Reaktionsproduktes bildet. Dieses hat hexagonalen Habitus. Seine Kanten und

[1]) Die zweite Mitteilung mit diesem Untertitel erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.

Ecken sind etwas abgerundet. Daneben kommen auch hexagonale Blättchen mit scharfen Kanten und Ecken vor.

In einer Suspension von Bleioxyd in nichtwäßrigen organischen Lösungsmitteln tritt die Erscheinung nicht auf; dort findet nur Aufteilung des Bleioxydpulvers in seine Körner statt.

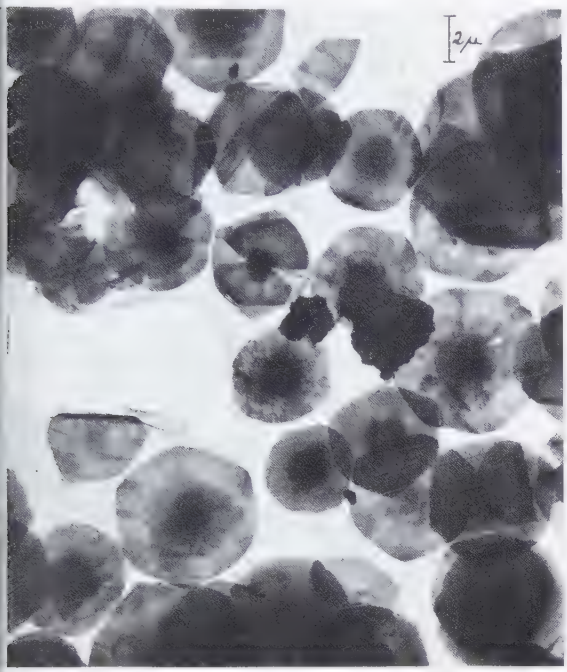


Abb. 1. Übersichtsaufnahme einer Suspension von Bleioxyd in Wasser

Die Bleioxydpräparate, die für die hier beschriebenen Versuche benutzt wurden, setzten sich bei 20° C mit Wasser nur sehr langsam vollständig um. Makroskopisch trat auch nach Monaten am Bodenkörper immer noch die gelbe Farbe des Bleioxyds hervor. Der elektronenmikroskopische Befund in Abb. 1 trat schnell auf und war nach einigen Stunden unverändert. Er war für den ersten Abschnitt (= einige Prozente) des Umsatzes charakteristisch. In diesem Abschnitt übertreffen morphologische Analysenmethoden viele andere Untersuchungsmethoden, und zwar aus folgenden Gründen:

Es liegt ein feinteiliger Stoff vor (mittlerer Durchmesser der dünnen Blättchen 5 μ). Ausgangs- und Endprodukt sind nicht analysenrein voneinander zu trennen. Das Reaktionsprodukt kann nicht ohne sekundäre Veränderungen aus dem System entnommen werden. Es erscheint neben Bleioxyd röntgenamorph. Elektronenbeugung kann zwar im Elektronenmikroskop für einen ausgeblendeten Bereich in der dünnen Randzone der Teilchen durchgeführt werden. Sie liefert ein Interferenzmuster, aus dem hexagonale Symmetrie abgelesen, mit dem aber noch keine Strukturaussage gemacht werden kann (vgl. dazu Abschnitt 5, Seite 142). Dagegen hat das Reaktionsprodukt *ausgesprochene Formeigenschaften*.

Das Interesse, das dem speziellen elektronenmikroskopischen Befund in Abb. 1 entgegengebracht werden muß, wird ausgelöst durch die folgenden allgemeinen Überlegungen:

1. Die Umsetzung Bleioxyd → Bleihydroxyd (?) ist ein Beispiel für Reaktionen fest I $\xrightarrow{\text{(Lösung)}}$ fest II; hierzu sind weitere Erfahrungen über mögliche Vorgänge in Grenzflächenzonen notwendig. – 2. Die stofflichen Bedingungen, unter denen das Reaktionsprodukt in Abb. 1 entsteht, lassen vermuten, daß für seine Erklärung bestehende Erfahrungen aus der Stoffgruppe Oxyde–Hydroxyde–Hydroxysalze zweiwertiger Metalle herangezogen werden müssen oder daß umgekehrt Beiträge zu dieser Stoffgruppe geliefert werden können (2). – 3. Das Reaktionsprodukt in Abb. 1 enthält Übergänge von gestörter zu ungestörter Kristallisation; es liefert ein einfaches Beispiel für sog. somatoide Aggregationen (3), die zwar in den verschiedenartigsten Stoffsystemen auftreten, aber einige gemeinsame Ursachen haben; auch dazu sind weitere Erfahrungen notwendig.

Im Abschnitt 2 dieser Mitteilung werden die Vorgänge in der Grenzflächenzone vor der Komponente Bleioxyd behandelt. Im Abschnitt 3 werden die stofflichen Bedingungen für die Bildung des Reaktionsproduktes untersucht. In der zweiten Mitteilung[1]) werden am Beispiel der Bodenkörper im System Bleinitratlösung/Natronlauge die Formeigenschaften von Hydroxysalzen des Bleis beschrieben. Mit Hilfe dieser Erfahrungen wird das System Bleioxyd/Wasser und sein Reaktionsprodukt in Abb. 1 nochmals diskutiert werden.

2. Vorgänge in der Grenzflächenzone vor der Komponente Bleioxyd

Für Umsetzungen, bei denen feste Stoffe mit Lösungen unter Neubildung von festen Stoffen reagieren [abgekürzt: fest I $\xrightarrow{\text{(Lösung)}}$ fest II], gilt das Schema in Abb. 2.

A = gelöst bzw. flüssig. B = fest. Teilreaktionen an der Oberfläche von B mit Reaktionsprodukten A_1B. Teilreaktionen im Lösungsraum vor B mit Endprodukten C · Grenzflächenzone = d. Die Größe von d ist abhängig von dem Verhältnis der Diffusions- und Reaktionsgeschwindigkeiten im System. Wird d groß, dann können Bedingungen entstehen, unter denen sich C aus dem freien Lösungsraum bildet. Wird d klein, dann können Bedingungen entstehen, unter denen die Oberfläche von B Einflüsse auf Grob- und Feinstruktur von C ausübt. Unter den vielen Beispielen, die zu diesem Schema bekannt sind, kommen alle Übergänge zwischen extremen Werten für d vor. An diese Beispiele schließen sich in

der Systematik der Reaktionen fest I $\xrightarrow{\text{(Lösung)}}$ fest II diejenigen Beispiele an, bei denen sich der Umsatz nur an der zugänglichen Oberfläche von fest I abspielt bzw. in einem Umbau der ganzen Phase fest I besteht. Dazu gehören u. a. die verbreiteten Substitutionsreaktionen an schichtgitterartig aufgebauten Stoffen.

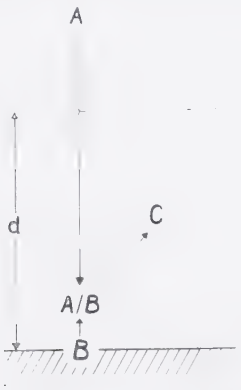


Abb. 2. Schema für Reaktionen fest I $\xrightarrow{\text{(Lösung)}}$ fest II

Den Ausgangspunkt für die Erklärung des elektronenmikroskopischen Befundes in Abb. 1 liefert ein von K. H. Lieser ausgeführter *Versuch im makroskopischen Maßstab* (4). Im System Bleioxyd/Wasser geht (als Folge der Hydratation an der Oberfläche des Bleioxyds) Blei in Lösung. Wird das System mit einem Preßling aus Bleioxyd und mit einem Preßling aus befeuchteten Filtrierpapierblättchen aufgebaut, dann ist die Diffusion des Bleis durch die Poren des Filtrierpapiers in den Lösungsraum bei Anwendung von RaD (^{210}Pb) in langen Zeiten über eine weite Strecke nachweisbar. Auf dieser Strecke nimmt die Konzentration des Bleis mit zunehmendem Abstand von der Bleioxydoberfläche ab. In der Nähe der Bleioxydoberfläche erscheint auf den Filtrierpapierblättchen ein vom Bleioxyd „durch Filtration" getrennter farbloser Bodenkörper. D. h. im System Bleioxyd/Wasser sind die Bedingungen dafür gegeben, daß sich ein festes Reaktionsprodukt in einer verhältnismäßig tiefen Grenzflächenzone vor dem Bleioxyd aus Lösung abscheidet.

Die quantitative Auswertung des makroskopischen Versuchs ergibt, daß der Transport des Bleis nicht ausschließlich auf der Diffusion freibeweglicher Blei-*Ionen* beruhen kann.

Der elektronenmikroskopische Befund in Abb. 1 entspricht dem qualitativen Ergebnis des makroskopischen Versuchs. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in Grenzflächenzonen rings um die einzelnen Bleioxydkörner ab. Außerdem müssen die folgenden Einzelheiten besonders beachtet werden:

1. Im Reaktionsprodukt liegt ein kristallisierender Stoff mit extrem bevorzugten Wachstumsrichtungen vor. An einzelnen Teilchen sind Kanten, Ecken und Symmetrie so scharf ausgeprägt, wie dies an vielen Stoffen durch ungestörte Kristallisation aus Lösung erreicht werden kann (Abb. 3).

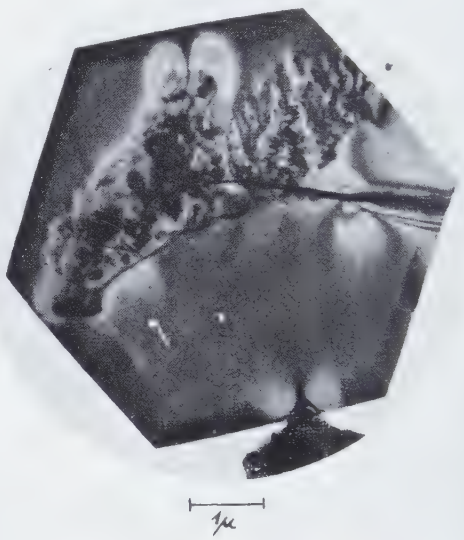


Abb. 3. Reaktionsprodukt mit scharfen Kanten und Ecken. Vollständige hexagonale Symmetrie des Teilchens

2. Die elektronenoptisch durchsichtigen, angenähert konzentrisch um ein grobes Bleioxydkorn gewachsenen, etwas abgerundeten Teilchen sind nicht gleichmäßig dick. Sie sind oft von etwas dunkleren Bereichen durchsetzt, die kontinuierlich zu helleren Bereichen auslaufen. In der Nähe des mittleren Bleioxydkornes erscheint die Schichtdicke oft verdoppelt, ohne daß die aufliegende Schicht streng nach der darunterliegenden Schicht orientiert ist (Abb. 4, dazu auch wieder Abb. 1).

Die Teilchen in Abb. 3 und 4 sind beide bei 20° C und in gleichkonzentrierten Suspensionen entstanden.

An diesen Einzelheiten muß die Erklärung für die auffallende Tatsache einsetzen, daß sich in der Suspension konzentrisch um jedes Bleioxydkorn ein (scheinbar einheitliches) Kristallindividuum bildet. Vgl. dazu das Schema in Abb. 5. Hier sind die insgesamt möglichen

und ineinandergreifenden Teilvorgänge gedanklich auf zwei zeitlich getrennte Abschnitte verteilt. Durch dieses Verfahren werden zwei wesentliche Bedingungen anschaulich.

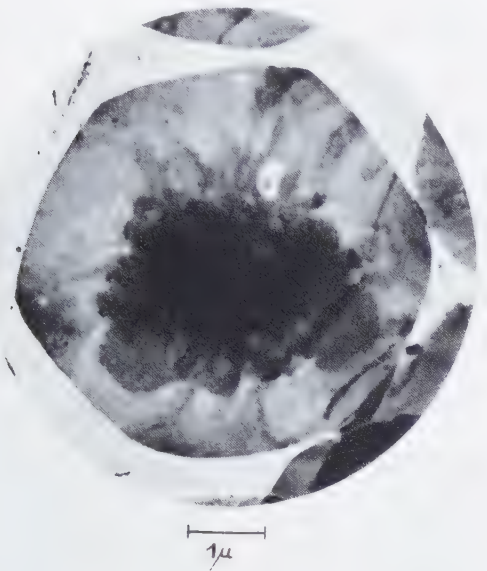


Abb. 4. Reaktionsprodukt mit abgerundeten Ecken und Kanten. Hexagonale Symmetrie des Teilchens noch erkennbar

Abb. 5. Schematische Darstellung der Kristallisation in der Grenzflächenzone eines Bleioxydkorns

I. An der Oberfläche eines Bleioxydkorns findet zunächst der Hydratationsvorgang statt, durch den freibewegliche Blei-Ionen gebildet werden. Die Blei-Ionen diffundieren radial in den Lösungsraum.

II. Wenn in der Grenzflächenzone um ein Bleioxydkorn das Löslichkeitsprodukt für das feste Reaktionsprodukt überschritten ist oder Übersättigung aufgehoben wird, beginnt die Kristallisation. Die extrem bevorzugten Wachstumsrichtungen ermöglichen die Ausbildung einer lückenlosen kristallisierten Phase.

III. Würden die unter I und II genannten Bedingungen (Diffusion der Blei-Ionen in den Lösungsraum und Kristallisation in der Ebene mit großer Kristallisationsgeschwindigkeit) nicht zusammentreffen, dann könnte Keimbildung und Keimwachstum an diskreten Stellen der Grenzflächenzone stattfinden.

In Wirklichkeit sind die Verhältnisse komplizierter. Das Korn eines pulverförmigen Bleioxydpräparates ist im allgemeinen kein Einkristall, sondern als Sekundärteilchen ein lockeres Aggregat. Es wird bei der Herstellung der Suspension durch oberflächliche Reaktion mit Wasser teilweise *peptisiert*. Dadurch werden kleinere Bleioxydteilchen in die Grenzflächenzone um das ursprüngliche Korn gestreut. Auch diese kleineren Bleioxydteilchen können wieder Ausgangspunkte für die Umsetzung sein.

Abb. 1 enthält einige Individuen, an denen grobe Peptisation des zentralen Bleioxydkorns deutlich zu sehen ist. Sicherlich unterschreitet die Aufteilung durch Peptisation schließlich die optische Auflösungsgrenze des Elektronenmikroskopes. Dann kann es zu den stetig auslaufenden dunkleren Bereichen kommen, die bei der Beschreibung des Teilchens in Abb. 4 erwähnt wurden.

Nicht nur die elektronenoptische Inhomogenität im *Innern* des dünnen Blättchens in Abb. 4, sondern auch die Abrundung der Kanten und Ecken in seiner *Begrenzung* zeigt an, daß hier ein Beispiel für solche Kristallisationsvorgänge vorliegt, bei denen *echt gelöste* und *kolloid gelöste* Bestandteile verbraucht werden.

Produkte dieser speziellen Art einer gestörten Kristallisation sind früher als Somatoide bezeichnet worden. Sie treten in vielen Stoffsystemen auf. Außer ihrer kristallähnlichen Begrenzung haben sie immer die folgende charakteristische Eigenschaft: Sie wachsen – im Gegensatz zu ungestörten Kristallen – nicht stetig aus kleineren Keimen unter Erhaltung ihrer Symmetrie. Ihre Begrenzung kommt in kolloiddispersen Stoffsystemen zustande, und zwar wahrscheinlich durch Überlagerung von ungeordneter Aggregation und Kristallisation. Einzelheiten dazu sind z. Zt. kaum bekannt. Es liegt lediglich die Erfahrung vor, daß *nach der Ausbildung der Begrenzung* Größenwachstum meistens nicht mehr beobachtet wird. Ein solches Teilchen verbraucht bei fortschreitender Kristallisation den Stoffbestand, der von ihm eingeschlossen wird. Es lagert nicht Substanz an, die ihm von außen aus der Lösung zugeführt wird. – Somatoide sind wiederholt für analytische Zwecke ausgewertet worden, zum Nachweis geringer Mengen eingeschlossener Störsubstanzen.

Der hexagonale Habitus der Teilchen in Abb. 4 ist noch kein Beweis dafür, daß ein einheitlicher Stoff oder ein einheitlicher Kristall vorliegt. Das dünne Blättchen erscheint vielmehr als ein *Aggregat* planar wachsender Kristalle (7) mit Einschlüssen von Bleioxyd oder Umsetzungsprodukten von Bleioxyd. Die Tatsache, daß in einem und demselben Präparat unter gleichen äußeren Bedingungen neben Blättchen mit scharfen Kanten und Ecken (Abb. 3) auch Blättchen mit abgerundeten Kanten und Ecken (Abb. 4) auftreten, führen wir auf ungleiche Anteile der Peptisation an den einzelnen Bleioxydkörnern zurück. In Abwesenheit kolloiddisperser Störsubstanz ist die ungestörte Kristallisation aus Lösung begünstigt. Vgl. Abschnitt 5.

Zusammenfassung für Abschnitt 2: Im System Bleioxyd/Wasser wird die Umsetzung durch freibewegliche Blei-Ionen in den Lösungsraum getragen. Bei Anwendung lockerer Aggregate von Bleioxyd kann zusätzlich Peptisation stattfinden. Das in der Grenzflächenzone kristallisierende Reaktionsprodukt (Abb. 1) hat Formeigenschaften, die für schichtgitterartig aufgebaute Stoffe charakteristisch sind. Die Frage nach seiner Zusammensetzung bleibt in diesem Teil der Untersuchung noch offen.

3. Stoffliche Bedingungen für die Bildung des Reaktionsproduktes

R. Meldau und M. Teichmüller (1) haben das Reaktionsprodukt in Abb. 1 als „Bleihydroxyd" = $Pb(OH)_2$ bezeichnet. Sie hatten durch Elektronenbeugung festgestellt, daß einerseits das Reaktionsprodukt des Systems Bleioxyd/Wasser und andererseits ein von St. Fordham und J. T. Tyson (5) als Membran aus Bleiazetatlösung mit Natronlauge gefällter Niederschlag übereinstimmende Interferenzbilder lieferten. Für diese beiden Präparate liegen Analysendaten nicht vor.

Da die Untersuchung vieler im Makro-Maßstab hergestellter sog. Bleihydroxydpräparate durch G. F. Hüttig (6) nur die Verbindung $2\,PbO \cdot H_2O$ bestätigt hatte, schien die Formulierung $Pb(OH)_2$ für das Reaktionsprodukt nicht genügend gesichert. Tatsächlich war der charakteristische elektronenmikroskopische Befund an die Mitwirkung systemfremder Stoffe gebunden. Er blieb z. B. aus, wenn das System Bleioxyd/Wasser vollständig CO_2-frei aufgebaut wurde. Er trat auf, wenn kleine CO_2-Konzentrationen vorlagen. Er verschwand wieder bei größeren CO_2-Konzentrationen. Eine solche Versuchsreihe wurde mit der Apparatur in Abb. 6 durchgeführt.

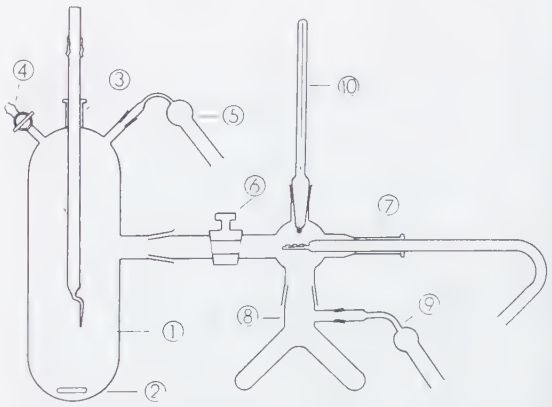


Abb. 6. Umsetzung von Bleioxyd mit Wasser und Herstellung der elektronenmikroskopischen Präparate im abgeschlossenen System

1 Suspension Bleioxyd Wasser
2 Magnetrührer
3 KPG-Rührer (gleichzeitig zum Einleiten von Stickstoff ausgebildet) mit abgewinkelter Spitze zur Probenahme
4 Einfüllstutzen für Wasser
5 Offener Ansatz zum Druckausgleich, durch Natronkalk gegen CO_2-Zutritt geschützt
6 Hahn mit Bohrung von 12 mm Durchmesser
7 KPG-Schliff (gleichzeitig zum Einleiten von Stickstoff ausgebildet) zur Aufnahme der Objektträger
8 Ansatz zur Aufnahme von Phosphorpentoxyd und Natronkalk
9 Offener Ansatz zum Druckausgleich, durch Natronkalk gegen CO_2-Zutritt geschützt
10 Schliffthermometer zur Messung der Temperatur an den Objektträgern (nicht gezeichnet Außenheizung durch eine Heizlampe).

Aufbau des Stoffsystems:

Blei(II)-oxyd: p. a. Merck Nr. 7401[1]). Dieses Handelspräparat wurde 2 Stunden im offenen Porzellantiegel bei ca. 400°C geglüht. Abkühlung im Exsiccator über Natronkalk. Siebung unmittelbar vor der Reaktion mit Wasser. Korngröße unter 50 μ. Nach dieser Behandlung war das Präparat CO_2-frei.

Wasser: In einer Quarzapparatur bi-destilliert, nachträglich im Stickstoffstrom ausgekocht.

Stickstoff: CO_2-frei.

CO_2-Lösungen: Durch Mischung von CO_2-gesättigtem (20°C, 1 at) Wasser mit reinem Wasser hergestellt.

Suspension von Blei(II)-oxyd: Je 50 mg des CO_2-freien Oxyds wurden im Reaktionsgefäß 1 (Abb. 6) vorgelegt. Zugesetzt wurden je 100 ml Wasser mit verschiedenem CO_2-Gehalt. Die Suspension wurde bei konstanter Temperatur (20°C) gerührt. Probenahme etwa nach 5 Stunden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

[1]) Verschiedene Lieferungen des Präparates mit derselben Katalognummer unterschieden sich durch den Verteilungszustand des Blei(II)-oxyds. Für diese Untersuchung wurde ein und dieselbe Lieferung benutzt,

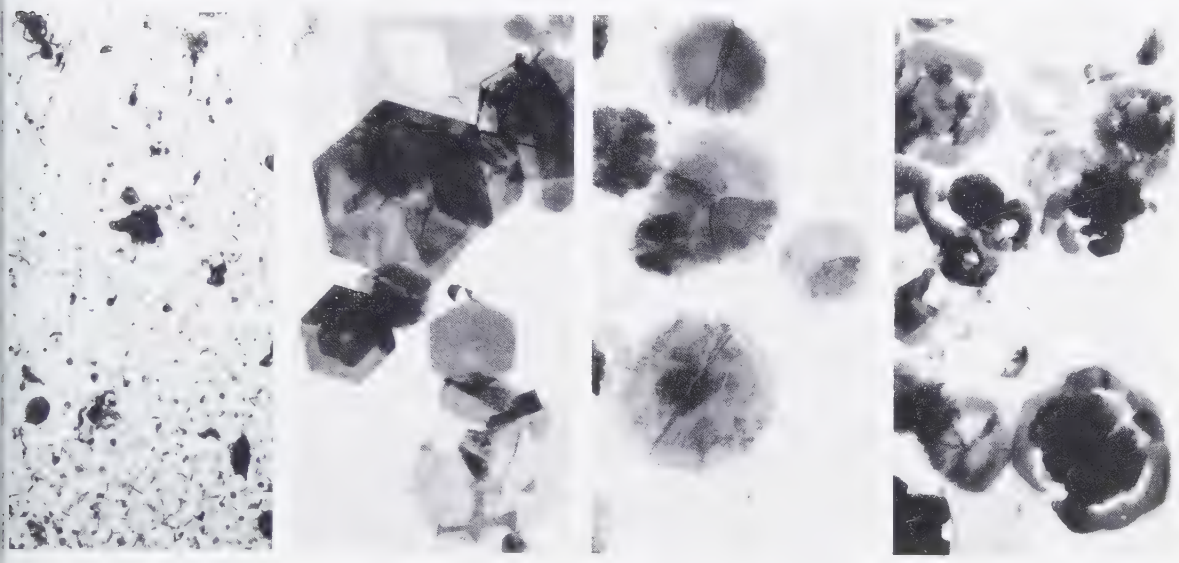
Tabelle 1

Einfluß des CO_2-Gehaltes im System Bleioxyd Wasser auf das Reaktionsprodukt (Herstellung der elektronenmikroskopischen Präparate unter Ausschluß von CO_2)

Suspension (je 5 mg Bleioxyd) ml reines Wasser	ml CO_2-ges. Wasser	Molverhältnis $Pb\,O/CO_2$ (im ganzen System)	Reaktionsprodukt (gleiche Vergrößerung)
100,0			Abb. 7a
99,7	0,3	20,5	Abb. 7b
95,0	5,0	1,2	Abb. 7c
	100,0	0,6	Abb. 7d

einfach destilliertem CO_2-haltigem Wasser benetzt, nach kurzer Zeit wieder getrocknet und beobachtet.

Bei a) und b) wurden immer die dünnen Blättchen mit *hexagonalem* Habitus beobachtet (Abb. 1, 3, 4 und 7b). Bei c) entstanden zunächst die kleinen Teilchen mit *linearem* Habitus (Abb. 7a); erst bei der Benetzung mit CO_2-haltigem Wasser bildeten sich aus der Substanz der linearen Teilchen



a b c d

Abb. 7a. Dünne Blättchen mit hexagonalem Habitus fehlen vollständig. Das Reaktionsprodukt bildet nur sehr kleine Teilchen mit linearem Habitus, die nicht zu den noch unverbrauchten Bleioxydkörnern orientiert sind. — b: Dünne Blättchen mit hexagonalem Habitus. Kanten und Ecken scharf wie in Abb. 3 (Seite 138). Die Vorbehandlung des makroskopischen Bleioxydpräparates hat zu einer gewissen Rekristallisation geführt. Infolgedessen wirkte sich Peptisation des Bleioxyds nicht so stark aus wie bei den ungeglühten Bleioxydpräparaten. — 7c. Dünne Blättchen, deren hexagonaler Habitus nur noch schwach angedeutet ist. Ränder als Folge von sekundären Veränderungen aufgelockert bzw. ausgefranst. — d. Stärkere sekundäre Veränderungen an den ursprünglich dünnen Blättchen mit hexagonalem Habitus. Aufteilung in optisch dichtere Bruchstücke. Das Präparat ist „überkarbonisiert" in Richtung basischer Bleikarbonate

Der qualitative Einfluß geringer CO_2-Konzentrationen auf den Habitus des Reaktionsproduktes ließ sich außerdem mit vielen anderen Anordnungen nachweisen. CO_2 wurde z. B. eingeführt:

a) Bei Beginn der Reaktion als CO_2-Gehalt des Handelspräparates Blei(II)-oxyd (Wasser CO_2-frei).

b) Bei Beginn der Reaktion als CO_2-Gehalt von einfach destilliertem Wasser, das an freier Luft gestanden war (Bleioxyd CO_2-frei).

c) Nach der Reaktion von CO_2-freiem Bleioxyd und CO_2-freiem Wasser. Das unter Ausschluß von CO_2 getrocknete elektronenmikroskopische Präparat wurde nach der Beobachtung wieder mit einem Tropfen von wieder sehr dünne Blättchen mit hexagonalem Habitus. Das Wachstum der letzteren war allerdings stärker gestört als bei den Individuen in Abb. 1, 3, 4, 7b.

Zusammenfassung für Abschnitt 3: Im System Bleioxyd/Wasser sind bei der Bildung des Reaktionsproduktes in Abb. 1 kleine Mengen systemfremder Stoffe (Beispiel CO_2) beteiligt. Nur wenn das Reaktionsprodukt als einheitlicher Stoff und ohne sekundäre Veränderungen seiner Zusammensetzung aus dem System abgetrennt werden könnte, würde die chemische Analyse eindeutige Aussagen darüber liefern, in welchem Umfang die systemfremden Stoffe zum Aufbau der Verbindung verbraucht wurden. Solange dies nicht möglich ist, muß man sich auf den

folgenden indirekten Schluß beschränken: Die aus CO_2 in Wasser entstehenden Anionen stabilisieren eine Verbindung, die im reinen System Bleioxyd/Wasser nicht entsteht und bei einem Überschuß der Anionen durch Neubildung anderer Verbindungen wieder zerstört wird. Die Formeigenschaften des Reaktionsproduktes in Abb. 1 entsprechen den Formeigenschaften vieler Hydroxysalze zweiwertiger Metalle. Es erscheint nicht als reines Hydroxyd, sondern als (hochbasisches) Hydroxysalz.

4. Alterung des Reaktionsproduktes

Das Reaktionsprodukt in Abb. 1 entsteht in der Bleioxydsuspension in wenigen Minuten. Es erleidet unter Wasser bei 20°C in langen Zeiten, bei 50° oder 80°C in kurzen Zeiten sekundäre Veränderungen. Dabei wird z. B. beobachtet:

Aufteilung der ursprünglich beinahe gleichmäßig dicken Blättchen mit hexagonalem Habitus in Zonen oder Bruckstücke unterschiedlicher Dicke.

Körnung der Blättchen in der Randzone (Abb. 8).

Zersetzung des primären Reaktionsproduktes in den getrockneten elektronenmikroskopischen Präparaten durch Überhitzung im Elektronenstrahl kann von den Veränderungen unter Wasser unterschieden werde; sie läßt sich vermeiden.

Zusammenfassung für Abschnitt 4: Die Beständigkeit des Reaktionsproduktes in Abb. 1 ist während der langsam fortschreitenden Umsetzung im System Bleioxyd/Wasser (CO_2)

Abb. 8. Beispiel für sekundäre Veränderungen des Reaktionsproduktes in Abb. 1

begrenzt. Die Ursachen seiner sekundären Veränderungen unter Wasser gehen aus den elektronenmikroskpoischen Befunden nicht hervor. Möglich sind Änderungen der Zusammensetzung und des Ordnungsgrades (zusammenfassend als Alterung bezeichnet).

5. Reaktionsprodukte in anderen Stoffsystemen

R. Tagaki (8) beschreibt dünne, scharf begrenzte hexagonale Blättchen von Bleihydroxyd = $Pb(OH)_2$, die sich in schwarzen Solen von metallischem Blei bildeten. Auch er bezieht sich auf die Befunde von St. Forham und J. T. Tyson, sowie von R. Meldau und M. Teichmüller. Die Frage, ob die reine Verbindung $Pb(OH)_2$ vorliegen kann, wird nicht erneut gestellt. Die Formel $Pb(OH)_2$ ist übernommen. Es wird angedeutet, daß Verunreinigungen des Wassers Einflüsse auf den Habitus der Kristalle haben können. Die Präparate lieferten gute Elektronenbeugungsdiagramme.

Die Bildung der störungsfrei gewachsenen Kristalle kann mit den Erfahrungen an der Suspension von Bleioxyd (Abschnitt 2) verstanden werden. Feinteiliges Blei (Sol!) bildet feinteiliges Oxyd oder Hydroxyd. Peptisation, die sich bei den gröberen Bleioxydkörnern auswirkte und zu gestörter Kristallisation führte, wird im Blei-Sol keine wesentliche Rolle mehr spielen.

Zusammenfassung

1. In der Stoffgruppe Oxyde–Hydroxyde Hydroxysalze zweiwertiger Metalle spielen Reaktionen fest I (Lösung) – fest II eine wichtige Rolle. Wenn bei diesen Reaktionen feinteilige (außerdem unbeständige) Stoffe mit ausgeprägten Formeigenschaften auftreten, können morphologische Analysenmethoden andere Untersuchungsmethoden übertreffen.

2. Untersucht wurde der *erste Abschnitt* der Umsetzung in einer wäßrigen Suspension von Blei(II)-oxyd. Die Umsetzung wird durch freibewegliche Blei-Ionen in den Lösungsraum getragen. An lockeren Aggregaten von Bleioxyd findet zusätzlich Peptisation des Bleioxyds statt. In der Grenzflächenzone des Bleioxyds kristallisiert eine Verbindung mit den Formeigenschaften schichtgitterartig aufgebauter Stoffe. Dabei lassen sich anschauliche Übergänge zwischen gestörter und ungestörter Kristallisation erkennen. Aus dem Einfluß systemfremder Stoffe (Bsp. CO_2) auf die Bildung des Reaktionsproduktes (Abb. 1, Seite 137) kann gefolgert werden, daß ein hochbasisches, reinem Bleihydroxyd nahestehendes Hydroxysalz vorliegt.

3. Die Befunde am System Bleioxyd/Wasser (CO_2) geben Anlaß zu einer systematischen Untersuchung der Formeigenschaften von Hydroxysalzen des Bleis. Dafür eignen sich die Bodenkörper im System Bleinitratlösung/Natronlauge. Sie werden in der zweiten Mitteilung mit dem Untertitel „Chemische Reaktionen in Grenzflächenzonen fester Stoffe II" beschrieben werden. Erst mit den Erfahrungen an diesen Bodenkörpern kann entschieden werden, wie weit die morphologische

Analyse des Reaktionsproduktes im System Bleioxyd-Wasser (CO_2) ausgewertet werden darf.

Schrifttum

1) Meldau, R. und M. Teichmüller, Z. Elektrochem. **47**, 630 (1941).

2) Vgl. den zusammenfassenden Bericht von W. Feitknecht, Fortschr. chem. Forschg. **2**, 670 (1953).

3) Kohlschütter, H. W. und L. Sprenger, Z. angew. Chem. **52**, 197 (1939).

4) Lieser, K. H., (unveröffentlichte Versuche, die z. Zt. fortgesetzt werden).

5) Fordham, St. und J. T. Tysen, J. Chem. Soc. (London) 483 (1937).

6) Hüttig, G. F. und Steiner B., Z. anorg. allgem. Chem. **197**, 257 (1931).

7) Vgl. dazu W. Feitknecht, Fortschr. chem. Forschg. **2**, 670 (1953); insbesondere Seite 693: „Hydroxysalze mit undeformierter Metallionenschicht kristallisieren in mehr oder weniger gut ausgebildeten sechseckigen Plättchen, wenn die Kristallsymmetrie hexagonal ist ... Gelegentlich treten *sechszählige Aggregationsformen* auf."
Die Symmetrie der Einzelkristalle kann sich bei der Aggregation wiederholen.

8) Takagi, R., N. W. **43**, 322 (1956).

The Principles of the Adhesion Phenomenon

An introduction to the problems of adhesion

By R. Houwink (Delft)[1])

With 13 figures in 15 details and 2 tables (Received May 12, 1956)

A. Fundamental aspects

1. For obtaining a good adhesion between two materials it is necessary to bring them into close contact with each other after which then bonds of sufficient strength are established. The first condition involves that the two materials must have the capacity of wetting each other: the second condition involves that bonds of a certain minimum energy content come into existence.

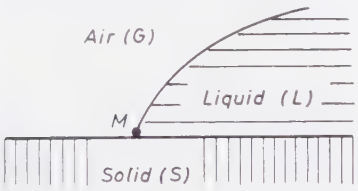


Fig. 1. Spreading means moving M to the left

Referring to figure 1, wetting between a fluid and a solid occurs when

$$\sigma_S > \sigma_{SL} + \sigma_L \cos \Theta, \qquad [1]$$

where σ_S = surface tension of the solid,

σ_L = surface tension of the liquid,

σ_{SL} = surface tension of the interface.

One can also express this by means of an energy relation

$$\gamma_S > \gamma_{SL} - \gamma_L \cos \Theta, \qquad [2]$$

where γ_S = surface energy of the solid, etc.

When wetting has occurred and when the liquid has solidified, an adhesive bond has been formed. Figure 2a presents what occurs when for instance a metal M is split into two parts, whereas figure 2b presents what is happening when the metal M is separated from the adhesive polymer P.

For rupture in figure 2a it is necessary that two new surfaces, each with a surface tension γ_M, come into existence, that means the work of cohesion (W_{coh}) to be supplied is

$$W_{coh} = 2\,\gamma_M . \qquad [3]$$

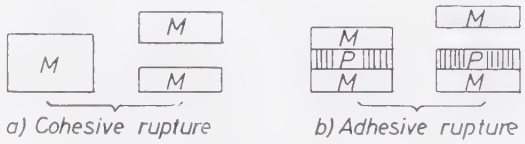


Fig. 2. Surfaces involved in rupture

On the contrary in the case of figure 2b two new surfaces appear but simultaneously the interface metal-polymer disappears, so that

$$W_{adh} = \gamma_M + \gamma_P - \gamma_{MP} . \qquad [4]$$

Thus: for cohesive failure $\gamma_{MP} < \gamma_M - \gamma_P$,

for adhesive failure $\gamma_{MP} > \gamma_M - \gamma_P$.

2. Neglecting the repulsive forces, one can distinguish bonds based on the following attractions:

	formula
i. *Primary Bonds*	
(a) Homopolar (atomic bonds)	
(b) Heteropolar (ionic bonds)	$\gamma_A = \frac{C}{r}$
ii. *Metallic Bonds*	
iii. *Secondary Bonds*	
(a) Due to London forces (dispersion)	$\gamma_A = \frac{6C}{r^6}$

[1]) Communication No. 322a (1956) by the Rubberstichting, Delft, (Holland).

(b) Due to Keesom forces (dipoles) $\gamma_4 \cdot \frac{3C}{r^8}$

(c) Due to Debye forces (induced dipoles) $\gamma_4 \frac{7C}{r^7}$

(d) Hydrogen bonds (very strong dipoles).

In these formulae the exponent n for r expresses the range, over which these forces are operating. A low value of n means long-range forces.

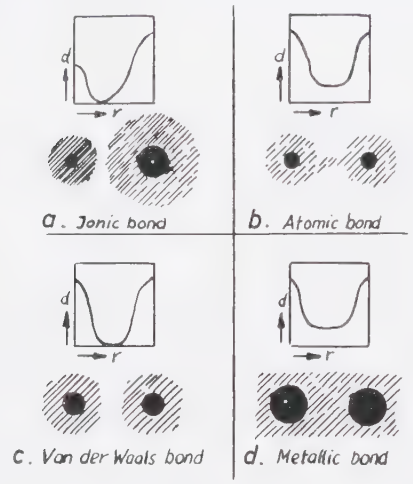


Fig. 3. Distribution of electron densities (d) in different types of bonds

3. In figure 3 the electron densities in the different types of bonds are presented. A special position is taken by the metals where the electrons have free mobility, leading to a penetration outside the metal surface.

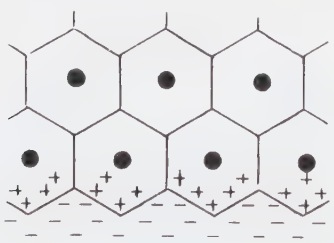


Fig. 4. Formation of a double layer at the surface of a metal by spreading out of the electron density

Figure 4 presents that in this way a double-layer is formed. Such a double-layer is more or less comparable to a flat continuous dipole, creating for metals in principle the tendency of producing good adhesion, even to non-polar materials.

In table 1 the quantitative relationship between some sorts of energies is presented. Generally speaking, one can say that the London induction forces are the most general ones: they act in practically every case. Quantitatively they are not always the most important ones as appears from table 1. It is not yet possible to express the cohesion between molecules by one simple parameter, but Magat has outlined a very promising approach in this direction, based on the energy density $\left(\frac{\text{cohesion energy}}{\text{MV}} \right)$.

Table 1

Rations of some attractive energies

Molecule	$\frac{\text{dipole energy}}{\text{dispersion energy}}$	$\frac{\text{induction energy}}{\text{dispersion energy}}$
H_2O	1.53	0.20
NH_3	1.02	0.11
HCl	0.29	0.05

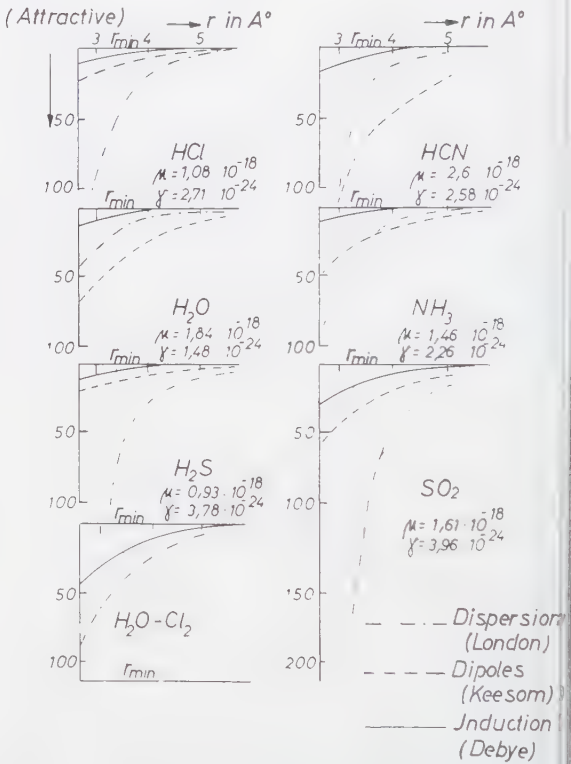


Fig. 5. Attractive potentials (in electron Volts) calculated for the values of μ (dipole moment) and γ (polarizability) indicated

In figure 5 the various secondary attractive energies for some well-known substances are presented as a function of the molecular distance. These curves are only presented here in order to show how complicated the situation is and how it differs from case to case. For more complicated materials than those of figure 5 (e. g. for polymers) it is not possible at present to present such curves.

4. The above considerations hold for plain surfaces, but in practice surfaces are never completely flat. Well-polished surfaces still show "mountains and valleys" of 1000 Å (= 0.1 μ) height difference. Such irregularities can magnify the adhesion by a factor of the order of about 10.

B. The influence of internal factors

5. An adhesive can consist of monotonous molecules like

$$-A-A-A-A-A-A$$

It can, however, also consist of complicated molecules such as

$$-A-A-A-B-B-A-B-B\ \ B-A\ \ A-B-A-A-A$$

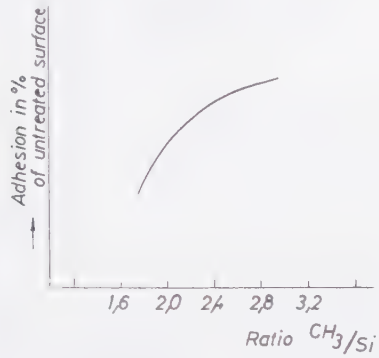


Fig. 6. Increase of adhesion between ice and rubber with increasing CH_3-content of silicone adhesive (—25° C)

Suppose part B to exert strong attractive forces on a solid, contributing therefore to the adhesion, in contrast to part A. Then it is to be expected that the material will be a better adhesive the more B-groups it contains. This is sometimes confirmed in practice as appears from figure 6.

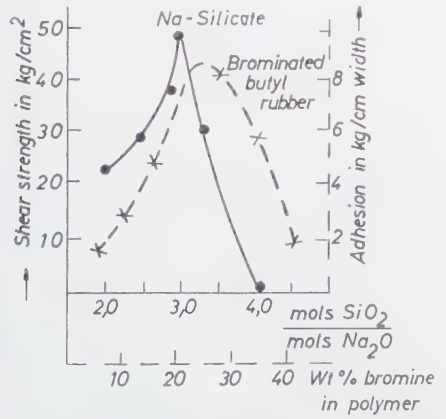


Fig. 7. The intermediate composition of the adhesive produces the highest adhesive strength

Pointing, however, to figure 7, it appears that the strongest adhesion is found with an intermediate composition of the adhesive. It must thus be concluded that there is no simple rule valid here.

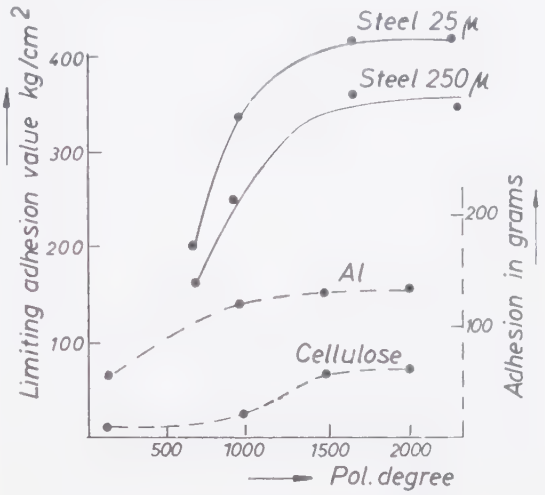


Fig. 8. The adhesion of polyvinyl acetate as a function of the polymerisation degree

6. For high polymers, acting as adhesives, the adhesion increases with the degree of polymerisation until a maximum is attained (see figure 8). This is in accordance with what is found for the tensile strength of a material.

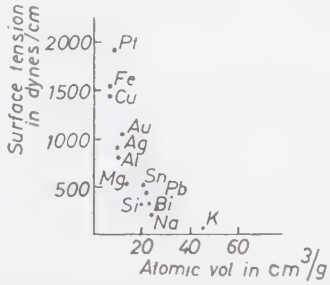


Fig. 9a. The surface tension of liquid metals is inversely proportional to their atomic volume

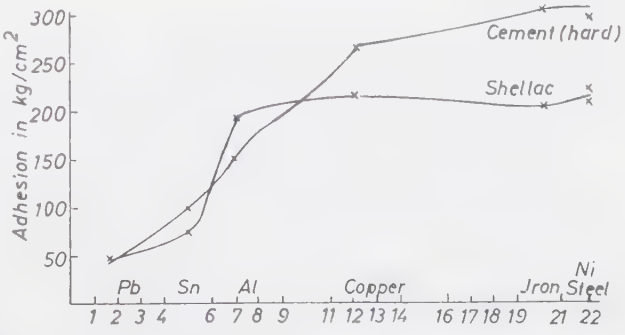


Fig. 9b. The adhesion increases with the modulus (= strength) of metals

7. Evidence is available that the surface tension of a metal decreases with the atomic volume (see figure 9a). There exist theories that the adhesive power also increases with the atomic volume. The latter seems to be confirmed by the data of figure 9b. This would mean that the strongest metals can produce in principle the highest adhesive capacity. This would be a very lucky coincidence for engineering purposes, but the grounds, on which this theory and on which the experimental evidence are based, are still very weak.

C. The influence of the external conditions

8. In manufacturing a laminate by moulding a minimum temperature is required to produce good adhesion. This minimum temperature is practically identical to the second order transition temperature of the adhesive as appears from table 2.

Table 2
Minimum temperatures of adhesion of polymers to tin

Adhesive	Second order transition temperature (° C)	Time of pressure application	Pressure applied (kg/cm²)	Minimum temp. of bond formation (° C)
Polystyrene	81	7½ hr	700	76
		1 hr	700	80
		5 min	700	82
		10 hr	4	80
		1 hr	4	85
Polyvinyl butyral	45	2 hr	700	40
		10 min	700	45
Polymethyl methacrylate ..	53	1 hr	350	50
		10 min	350	65
Polyvinyl alcohol	58	1 hr	350	55
		5 min	350	65

For good flow a minimum pressure of about 2 kg/cm² is required. Increasing the pressure makes the adhesive squeeze out too much.

The time of moulding is depending on the heat conductivity of the object and the curing rate of the adhesive. The conditions depend from case to case.

9. There exist many experimental data, showing that the adhesive strength decreases with the thickness of the interlayer (see figure 10). The main causes herefore are that in thick layers there is a statistically greater chance of faults occurring in the interface. Another important factor is that the differences in the thermal coefficient of expansion are more harmful in thick interlayers. For these reasons it has been proposed to use the "limiting adhesive value" (LAV) which is the adhesive strength extrapolated to zero thickness as a physical constant to express the adhesive capacity between two materials.

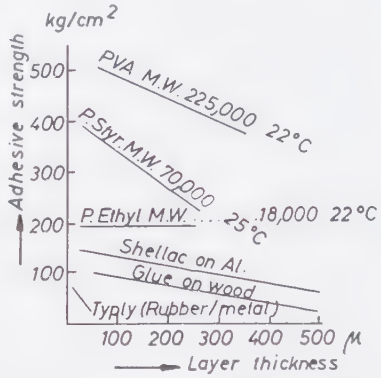


Fig. 10. Decrease of the adhesive strength with increasing film thickness

10. It is extremely difficult to find materials and adhesives of exactly the same thermal coefficient of expansion α. In consequence when using rigid adhesives there exist always appreciable tensions in the interlayer after cooling. This difficulty can sometimes be overcome by a proper adjustment of α of the interlayer by adding fillers or by reducing the modulus of the interlayer (see 14).

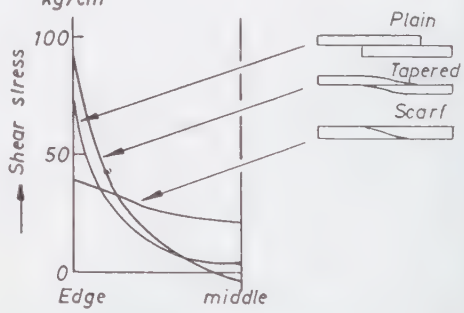


Fig. 11. Shear stresses in different lap joints

11. It is of extreme importance to have the object designed in such a way, that a proper assembling of parts can be obtained. Figure 11 presents to which extent shear stresses in a glued joint can be influenced by an adequate construction.

12. The roughness of the surface can have a beneficial influence on the adhesion due to interlocking or dovetailing. On the other hand it can have a strength-reducing effect because locally thicker interlayers occur.

13. The influence of foreign materials on the adhering surface can be detrimental to the adhesion. Figure 12 presents the limiting adhesion value between steel and polyvinyl acetate as a function of the percentage covering of the steel surface by means of decanoic acid, in the assumption that the latter spreads out as a monolayer. The fact that the

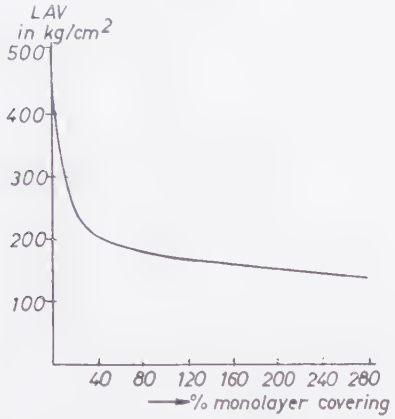


Fig. 12. Adhesion between PVA and steel versus surface covering by decanoic acid

minimum of adhesion is attained at about 100% monolayer covering confirms the suggestion that actually a monolayer does come into existence. This is in accordance with a number of other experiments.

Another important conclusion from figure 12 is that the first traces of impurities reduce the LAV considerably. This may presumably be explained by pointing to the surface irregularities mentioned under 5. It is to be expected that in forming a monolayer the deepest irregularities having the highest adsorption energy, are covered first.

14. The influence of the modulus of the adhesive is of importance. A stiff adhesive (high modulus) can lead to dangerous shearing forces. Making the adhesive softer (rubbery), may have a beneficial influence on the adhesive strength.

15. In general the adhesive strength is lowered if temperature increases. According to expectation the rate of decrease is of the same order as the lowering of the tensile strength with increase of temperature. This is confirmed by figure 13.

16. The speed of deformation has the same sort of influence on the adhesive strength as it has on the tensile strength of the material. This is obvious because longer exposure will procure more opportunity for flow and break. Consequently joints will be stronger in quick than in slow experiments.

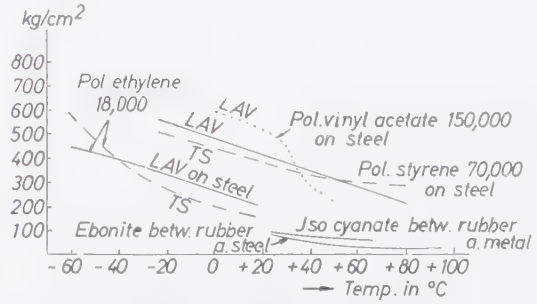


Fig. 13. Temperature influence on the limiting adhesion value and the tensile strength

Summary

The fundamental background related to adhesion and the molecular forces controlling the magnitude of the adhesion are discussed. In this connection the chemical composition of the surfaces was taken into account.

The influence of the external conditions on the adhesion is discussed with special reference to temperature, the interlayers, the coefficient of expansion, the surface contamination and the speed in separating the layers.

Zusammenfassung

Die Grundlagen zur Erzeugung der Adhäsion und die molekularen Kräfte, welche die Größe der Adhäsion beherrschen, werden behandelt.

Die chemische Zusammensetzung der Oberflächen wird dabei besonders berücksichtigt.

Der Einfluß der äußeren Bedingungen auf die Adhäsion wird diskutiert, wobei auf den Einfluß der Temperatur, der Zwischenschichtdicke, des thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der Oberflächenverunreinigungen und der Trenngeschwindigkeit eingegangen wird.

Literature

The complete document containing literature references, will be published by the Rubber-Stichting as Communication No. 323 in the periodical "Metalen", edited by "De Hofstadvakpers", Scheepmakerstraat 1–3, the Hague, Holland.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt am Main

Adsorptions- und Assoziationsenergien von Dodecylpolyglykoläthern in wäßriger Lösung *)

Von J. Stauff und J. Rasper

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 30. Oktober 1956)

In früheren Arbeiten (1) (2) wurde eine relativ einfache Methode mitgeteilt, wie freie Enthalpien der Adsorption von in Wasser gelösten grenzflächenaktiven Substanzen an der Grenzfläche Lösung/Luft ermittelt werden können. Bei der Interpretation der dabei gewonnenen Werte im Vergleich zu den freien Enthalpien der Assoziation (Mizellbildung) dieser Substanzen ergab sich, daß die treibenden Kräfte sowohl der Anreicherung in der Grenzfläche als auch der Assoziation im Wiedervereinigungsbestreben der durch die hydrophoben Reste (Paraffinketten) in der molekularen Auflösung verdrängten Wassermoleküle zu suchen seien. Die gegenseitige Attraktion der Paraffinketten ist erheblich geringer, als gemeinhin angenommen wird; es konnte nachgewiesen werden (2), daß sie bei Fettsäuren und Alkoholen nur 10–15 Prozent der Energie beträgt, die beim Übergang von der Lösung in die Grenzfläche umgesetzt wird. Ein Vergleich mit den Werten für die Assoziation ist bei jenen Substanzen nicht möglich, da ihre „hydrophilen" Gruppen zu schwach sind, um die vollständige heterogene Abscheidung zu verhindern. Nun bestehen bei der theoretischen Behandlung der sonst gut vermessenen Anion- und Kationseifen wegen der unsicheren Erfassung der ionisierten Zustände gewisse Schwierigkeiten. Es sollte daher versucht werden, die Verhältnisse an nicht in Ionen zerfallenden grenzflächenaktiven Substanzen, die in der Lage sind, kolloide Assoziate zu bilden, zu überprüfen. Als solche Modellsubstanzen sollten Kondensationsprodukte langkettiger aliphatischer Verbindungen mit Äthylenoxyd (Alkylpolyglykoläther oder -ester) geeignet sein, da sie in Wasser ausreichend löslich und in ihrem Verhalten den ionisierenden grenzflächenaktiven Substanzen weitgehend ähnlich sind. Als Nachteil stellt sich dem entgegen, daß diese Substanzen nicht in einheitlicher Molekülgröße hergestellt werden können; es entstehen immer Substanzgemische mit einer verschiedenen Zahl x der Glykolkettenglieder von der allgemeinen Form (Äther):

$$C_nH_{n+1}(OC_2H_4)_xOH.$$

Allenfalls lassen sich durch Molekulardestillation Fraktionen gewinnen, bei denen x in engeren Grenzen variiert.

Durch Entgegenkommen der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen[1]), konnten uns Fraktionen von Dodecylpolyglykoläthern zur Verfügung gestellt werden, die im Zahlenmittel 5, 9 und 12 Glykolreste besaßen. Durch Bestimmung der Grenzflächenspannungen, der kritischen Konzentrationen und der Partikelgewichte ergab sich die Möglichkeit, die freien Enthalpien der Grenzflächenadsorption und der Assoziation zu gewinnen. Dabei war von besonderem Interesse, ob die Veränderung der Länge der hydrophilen Molekülteile ähnliche Einflüsse auf die energetischen Größen erkennen läßt, wie bei Veränderungen des hydrophoben (Paraffinketten-)Teils zu beobachten ist (Traubesche Regel). Im Ergebnis – was hier vorweggenommen werden soll – war praktisch kein Einfluß festzustellen, was wir nachträglich als Berechtigung auffassen konnten, die Untersuchung überhaupt mit nicht völlig einheitlichen Gemischen in bezug auf den hydrophilen Molekülrest vorgenommen zu haben.

Experimenteller Teil

Die Substanzen

Die von uns untersuchten Dodecylpolyglykoläther waren durch Molekulardestillation gewonnene Fraktionen mit verschieden langer Äthylenglykolkette, deren mittleres Molekulargewicht durch Bestimmung der Hydroxylzahl ermittelt worden war. Es beträgt bei Fraktion IV 718, entsprechend einer Polyglykolkette von im Mittel 12 (C_2H_4O-)Resten. Diese Fraktion ist bei Zimmertemperatur eine talgartige, farblose Paste. Fraktion III hat ein Molekulargewicht von 609, entsprechend 9,5 (C_2H_4O-)Resten, ist farblos durchscheinend und von weicherer Konsistenz als Fraktion IV. Fraktion I schließlich mit einem Molekulargewicht von 400 und einer hydrophilen Kette von 5 Resten ist bereits ein zähflüssiger, farbloser Syrup. Die Oberflächenspannungs-Konzentrationskurven dieser Fraktionen weisen keine Minima auf; daher ist nach L. Shedlowsky, Roe und Jakob (3) die Anwesenheit solubilisierter Verunreinigungen unwahrscheinlich. Be-

*) Unter Benutzung der Diplomarbeit von J. Rasper.

[1]) Herr Dr. Schoeller, Anwendungstechn. Abt. BASF, Ludwigshafen, sei an dieser Stelle besonders gedankt.

züglich der Struktur der Polyglykolkette konnte von Schöller (4) und von Kehren und Rösch (5) glaubhaft gemacht werden, daß sie - zumindest bei mehr als 8 Äthylenglykolen - nach der Mäanderform gewinkelt ist.

Die Alkylpolyglykoläther sind hygroskopisch und wurden vor dem Ansetzen der Lösung bis zur Gewichtskonstanz über P_2O_5 getrocknet. Da die Untersuchungen an extrem verdünnten Lösungen vorgenommen wurden - die geringste Konzentration betrug 10^{-7} Mol/L, das sind bei Fraktion I 0,004 mg/L -, mußten alle Arbeiten mit äußerster Sorgfalt und Sauberkeit erfolgen. Das verwendete Wasser war zweimal aus einer Quarzapparatur destilliert.

Messungen der Grenzflächenspannung

Die Oberflächenspannung der untersuchten Lösungen ist zeitabhängig, da die Gleichgewichtseinstellung von der Konzentration und den Diffusionskoeffizienten der gelösten Moleküle abhängt (6) (7). Vorversuche mit dem Stalagmometer zeigten bald, daß auf eine der bequemen und relativ genauen Standardmethoden der Oberflächenspannungsmessung nicht zurückgegriffen werden konnte, da sich das Gleichgewicht in extremen Fällen erst nach Stunden einstellt. Aus diesem Grunde mußte eine Meßmethode gewählt werden, die es gestattet, eine einmal geschaffene Oberfläche auch noch nach langen Beobachtungszeiten zu messen. Dieser Forderung genügt die Methode des „hängenden Tropfens" (pendant drop) am ehesten. Sie besteht darin, daß ein Tropfen der zu untersuchenden Lösung an der Mündung einer Kapillare „aufgehängt" und mit einer Lupenkamera photographiert wird (8). Allerdings mußten hierbei einige schwerwiegende Nachteile in Kauf genommen werden. Diese Methode erreicht nicht die Genauigkeit anderer statischer Methoden und lieferte vor allem im Bereich geringer Filmdrucke schwankende Werte. Die Qualität der Messungen ist zudem von der Beschaffenheit der Kapillaren abhängig und macht einen erheblichen Arbeitsaufwand in der Präparierung derselben notwendig. Um unkontrollierbare Verdampfung von Lösungsmittel am Tropfen zu verhindern, wurden die Messungen in einem abgeschlossenen, mit Dampf der Lösung gesättigten Volumen vorgenommen. Doch hat diese Methode den Vorteil, daß keine Verunreinigung der Tropfenoberfläche zu befürchten ist und daß die Oberflächenspannungswerte in aller Ruhe und Sorgfalt aus den photographischen Aufnahmen ermittelt werden können.

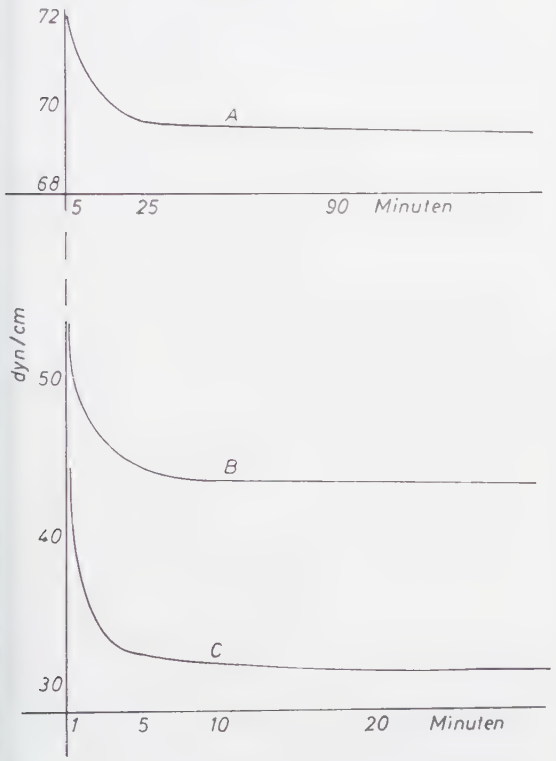


Abb. 1. Die Zeitabhängigkeit der Grenzflächenspannungen von Dodecylpolyglykoläthern.
A: $c = 0{,}1 \times 10^{-6}$ Mol/L. B: $c = 30 \times 10^{-6}$ Mol/L.
C: $c = 150 \times 10^{-6}$ Mol/L

Zur Feststellung der richtigen Beobachtungsdauer wurden Zeitabhängigkeitsmessungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abb. 1 graphisch dargestellt sind. Danach ist bei den verdünntesten Lösungen nach 120 min, bei den konzentrierteren nach 60 min das Gleichgewicht erreicht. Dementsprechend wurde die Versuchsdauer bemessen.

Apparatur

Aus den besonderen Versuchsbedingungen haben sich folgende Abänderungen und Ergänzungen zur Meßmethode ergeben:

Die von uns gebaute Kamera wurde mit einem Zeiss Luminar 25 mm ausgerüstet. Dieses ausgezeichnete Objektiv hat gegenüber einem Mikroskopobjektiv den Vorteil, daß wegen seiner großen Tiefenschärfe der Arbeitsabstand Optik-photographische Platte fast beliebig verändert werden kann, ohne daß Bildwölbung zu befürchten ist. Während der Beobachtungszeit trat an die Stelle der Plattenkassetten eine Mattscheibe. Aus Gründen der Rentabilität wurden die Aufnahmen direkt auf photographisches Papier gemacht, wobei es sich empfiehlt, Papiere harter Gradation und einen hart arbeitenden Entwickler zu verwenden. Als Lichtquelle diente eine Quecksilberhochdrucklampe HQE 40, die Zwischenschaltung von Filtern zur Ausblendung bestimmter Linien des Spektrums erwies sich als unnötig und hatte keinen Einfluß auf die Qualität der Aufnahmen. Das Plattenformat soll mindestens 9×12 cm sein, bei einer 20-25fachen Vergrößerung beträgt der Äquatordurchmesser der abgebildeten Tropfen bis zu 72 mm.

Zur bequemen Einführung der Pipetten in den Strahlengang (es wurden hier statt der Injektionsspritzen Fortuna-Pipetten mit angeblasenem 5-mm-Hohlschliff verwendet) wurde die Haltevorrichtung mit einem Feintrieb ausgestattet. Besondere Sorgfalt muß auf die Anfertigung der Kapillaren verwendet werden, da von ihnen die Qualität der Messungen zu einem großen Teil abhängt. Die Stärke der Kapillaren richtet sich nach dem zu erwartenden Filmdruck, im allgemeinen kommt man mit Außendurchmessern von 2-3,5 mm bei 1 mm Wandstärke aus. Zur Befestigung an den Pipetten waren unsere Kapillaren aus 5-mm-Hohlschliffen ausgezogen. Zur Erzielung einer gleichmäßigen Mündung können sie mit einer Bohrmaschine (Rührmotor u. dgl.) auf sehr feinem Schmirgelpapier geschliffen werden.

Das gleichzeitige Mitphotographieren einer Meßskala erübrigt sich, wenn man auch die Mündung der Kapillare in den Strahlengang bringt und aus dem Verhältnis ihres Durchmessers zu dem an der Aufnahme gemessenen das Vergrößerungsmaß errechnet. Hierfür können die Kapillardurchmesser mit einer Feinschraublehre bis auf 0,005 mm genau gemessen werden. Für die Auswertung der Aufnahmen bedient man sich am besten einer Feinschieblehre mit Messerspitzen und $^1/_{20}$ mm Nonius.

Lichtstreuungsmessungen

Die Lichtstreuungsmessungen zur Bestimmung der Größe der Assoziate wurden mit der von Stauff und Ühlein (9) entwickelten Apparatur durchgeführt. Die Fraktionen III und IV wurden in Konzentrationen von 0,50–5,0% nach 20 min Zentrifugieren bei 18000U/min mit der blauen Quecksilberlinie (4358 Å) untersucht und ihre Streuung auf Benzol-Standardstreuung bezogen. Fraktion I konnte nicht gemessen werden, weil von ihr infolge der zu geringen Wasserlöslichkeit keine Lösungen in der für Lichtstreuungsmessungen erforderlichen Konzentration angesetzt werden konnten. Die erforderlichen Brechungsindizes wurden mit einem Laboratoriumsinterferometer nach Haber und Löwe bestimmt.

Ergebnisse

Die Ergebnisse der Grenzflächenspannungsmessung zeigt Abb. 2. Jeder der kleinen Kreise entspricht einem Meßpunkt, die jeweiligen Mittelwerte sind durch große Kreise dargestellt. Die ausgezogene Linie zeigt den Verlauf von $\Delta\sigma$ nach der Szyszkowskischen Gleichung [1], deren Konstante b' nach dem in der Diskussion besprochenen Verfahren ermittelt wurde.

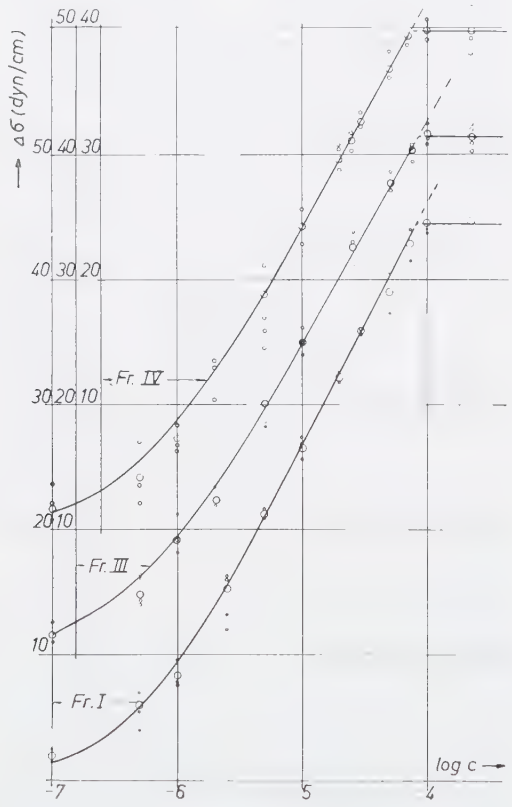


Abb. 2. Grenzflächenspannungserniedrigung $\Delta\sigma$ in Abhängigkeit von log c für Fraktion I (5 C_2H_4O-Reste in der Äthylenglykolkette), Fraktion III (9 C_2H_4O-Reste) und Fraktion IV (12 C_2H_4O-Reste). Die Ordinaten sind der Übersicht halber für jede Fraktion um 10 dyn/cm versetzt

$$\sigma - \sigma_0 = \Delta\sigma = A \log\left(\frac{c}{b'} + 1\right) \qquad [1]$$

(σ = Grenzflächenspannung Lösung/Luft, c = Konzentration der gelösten Substanz in Mol/L), A ist die Neigung der experimentellen $\Delta\sigma$-log c-Kurve bei hoher Konzentration ($c/b' \gg 1$), sie beträgt für die einzelnen Fraktionen I: 20,2, III: 18,6, IV: 18,0.

Bei der nicht zu vermeidenden erheblichen Streuung der Meßpunkte kann die Übereinstimmung als befriedigend bezeichnet werden.

Da nach der weiter unten gegebenen Ableitung

$$A = 2.3\, \Gamma_{02}\, RT$$

ist (Γ_{02} = Molzahl der adsorbierten Substanz bei dichtester Packung pro cm²), erhält man folgende Werte für Γ_{02}:

Fr. I: $\Gamma_{02} = 3{,}55 \cdot 10^{-10}$ Fr. III: $\Gamma_{02} = 3{,}27 \cdot 10^{-10}$
Fr. IV: $\Gamma_{02} = 3{,}17 \cdot 10^{-10}$ Mol/cm²

und daraus für den Platzbedarf je Molekül

Fr. I: 46,5 Å² Fr. II: 50,5 Å²
Fr. IV: 52,1 Å²

Zur Berechnung der partiellen molaren freien Enthalpiedifferenzen der Assoziation der Moleküle aus der kritischen Konzentration werden die Partikelgewichte der Assoziate benötigt. Abb. 3 zeigt die aus den Lichtstreuungsmessungen gewonnenen Werte für

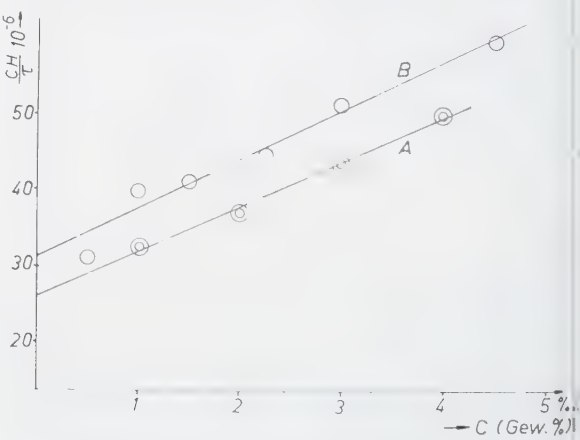


Abb. 3. Die Funktion Hc/τ gegen c aufgetragen für Fraktion III (A) und Fraktion IV (B). $\lim_{c \to 0} Hc/\tau = 1/M_j$

$Hc/\tau = \frac{1}{M_j}$ in Abhängigkeit von der Konzentration für Fr. III und IV. Aus diesem Diagramm ergeben sich durch Extrapolation auf $c = 0$ folgende Partikelgewichte M_j:

Fr. III: 38500, Fr. IV: 32000.

Nimmt man das mittlere Molgewicht von Fr. III zu 610, das von Fr. IV zu 720 an, so

enthält Fr. III 63, Fr. IV 45 Einzelmoleküle pro Assoziat. Die Größe der Assoziate nimmt somit mit steigender Kettenlänge des hydrophilen Molekülteils ab[2]), obwohl sich die kritischen Konzentrationen der verschiedenen Substanzen kaum voneinander unterscheiden, wie aus der Lage der Knickpunkte der $\Delta\sigma$-log c-Kurve (Abb. 2) zu erkennen ist.

Diskussion

Die Berechnung der freien Enthalpie der Adsorption an der Grenzfläche Lösung/Luft kann nach einem Verfahren vorgenommen werden, das in der bereits erwähnten früheren Arbeit (2) entwickelt worden ist. Dort wurde eine allgemeine der v. Szyszkowskischen Gleichung entsprechende Gesetzmäßigkeit abgeleitet, die die Abhängigkeit der Grenzflächenspannungserniedrigung (= Filmdruck) von der Konzentration auch bei nichtidealen Verhältnissen beschreibt. Sind $f_{\omega 1}$ und $f_{\omega 2}$ die jeweiligen Aktivitätskoeffizienten des Lösungsmittels und der adsorbierten Substanz in der Grenzschicht, so ist

$$\Delta\sigma = \Gamma_{02}\, RT \ln \left(\frac{x}{b f_{\omega 2}} + \frac{1}{f_{\omega 1}} \right) \qquad [2]$$

mit $b = \exp(\Delta\mu_\omega / RT)$
(x = Molenbruch der gelösten Substanz, Γ_{02} = Molzahl der adsorbierten Substanz in dichtester Packung pro cm²).

In der genannten Arbeit konnte auch gezeigt werden, daß sich die Grenzflächenfilme aliphatischer Alkohole und Fettsäuren in weiten Konzentrationsbereichen wie reguläre Mischungen verhalten, m. a. W. die Aktivitätskoeffizienten $f_{\omega 1}$ und $f_{\omega 2}$ ließen sich als Funktionen von Γ_2/Γ_{02} ausdrücken. Da Γ_2 die Molzahl der adsorbierten Substanz pro cm² ist, hat Γ_2/Γ_{02} die Bedeutung eines Molenbruchs. (Näheres bei Stauff, loc. cit.(2)) Bezeichnen der Index 1 die Moleküle des Lösungsmittels, der Index 2 die der gelösten Substanz, so ist

$$RT \ln f_{\omega 1} = w\varphi^2 \qquad [3]$$
$$RT \ln f_{\omega 2} = w(1-\varphi)^2 \qquad [3a]$$

mit $\varphi = \Gamma_2/\Gamma_{02}$. w hat die Bedeutung einer latenten Wärme.

Einsetzen von [3] und [3a] in [2] ergibt nach Umformung

$$\Delta\sigma = \Gamma_{02}\,[2{,}3\, RT \log(x/\varphi) - \Delta\mu_\omega - w(1-\varphi)^2]. \qquad [4]$$

[2]) Für Fr. II mit einem mittleren Molgewicht von 534 erhielten wir ein Partikelgewicht von 55000. Von dieser Fraktion wurden keine Messungen der Grenzflächenspannung durchgeführt. Fr. I war, wie bereits erwähnt, zu unlöslich, um Lichtstreuungsmessungen zu machen.

Mit Hilfe dieser Gleichungen kann $\Delta\mu_\omega$ und w aus den experimentellen Daten für $\Delta\sigma$ und x berechnet werden (2).

Nun bedeutet $\Delta\mu_\omega$ die freie Enthalpiedifferenz zwischen gelöster und adsorbierter Substanz im Zustand dichtester Packung des Films; wird der Film expandiert, d. h. geht man von Werten von $\varphi = 1$ (dichteste Pakkung) zu $\varphi = 0$ über, so muß pro Mol die Energie w über die Expansionsarbeit des idealen Films hinaus aufgewandt werden. w entspricht also der Differenz der Wechselwirkungsenergien zwischen den Molekülen der grenzflächenaktiven Substanz und des Lösungsmittels im Film.

Definiert man aus Gl. [4] eine Größe Φ durch

$$\Phi \quad \log(x/\varphi) - \Delta\sigma/(2{,}3\, RT) - (1/2{,}3\, RT)\,[\Delta\mu_\omega - w(1-\varphi)^2] \qquad [5]$$

und trägt diese Größe in Abhängigkeit von $(1-\varphi)^2$ auf, so erhält man durch Extrapolation von $(1-\varphi)^2$ auf 0 die Größe $\Delta\mu_\omega/2{,}3\, RT$. w läßt sich aus der Neigung der Funktion bestimmen, vorausgesetzt, daß sie eine Gerade darstellt.

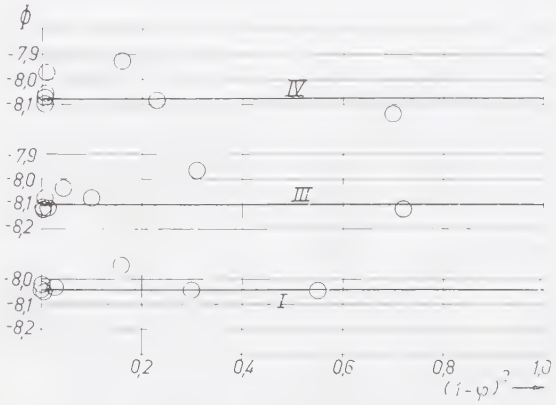


Abb. 4. Die Funktion Φ für die Fraktionen I, III und IV. Siehe Gleichung [5]

Abb. 4 zeigt die Funktion Φ für die 3 Fraktionen der Dodecylpolyglykoläther. Die Kreise entsprechen Werten, die aus den Mittelwerten der gemessenen Grenzflächenspannungen berechnet wurden. Wegen der großen Streuung der Meßwerte streuen auch die berechneten Werte erheblich. Es ist daher nicht zu entscheiden, ob erstens die Theorie der regulären Grenzflächenfilme auf diese Verhältnisse anzuwenden ist und ob zweitens w einen von 0 wesentlich verschiedenen Wert besitzt. Im günstigsten Fall, d. h. bei Anwendbarkeit der Theorie, könnte w höchstens 0,1—0,2 kcal betragen, was aber auf das erstrebte Ergebnis keinen Einfluß hätte. Auch

bei Nichtanwendbarkeit der Theorie ist die benutzte Darstellungsmethode sehr geeignet, um die Größe $\Delta\mu_\omega/2{,}3\ RT$ durch Extrapolation auf $\varphi = 1$ zu ermitteln; denn dieses Verfahren ist unabhängig von dem speziellen Verlauf der Funktion Φ bei höheren Werten von $(1 - \varphi)^2$. Erleichtert wird die Auswertung dadurch, daß sich die „Punkte" in der Nähe des Nullpunktes sehr zusammendrängen.

Auf diese Weise erhält man für die drei Fraktionen folgende Werte:

Fr. I: $\Delta\mu_\omega = -11{,}02 \pm 0{,}05$ kcal/Mol,
$b = 9{,}0 \cdot 10^{-9}$ $b' = 5{,}0 \cdot 10^{-7}$ (für 25 °)

Fr. III: $\Delta\mu_\omega = -11{,}1 \pm 0{,}07$ kcal/Mol,
$b = 8{,}0 \cdot 10^{-9}$ $b' = 4{,}4 \cdot 10^{-7}$

Fr. IV: $\Delta\mu_\omega = -11{,}08 \pm 0{,}1$ kcal/Mol,
$b = 8{,}15 \cdot 10^{-9}$ $b' = 4{,}5 \cdot 10^{-7}$

$b = \exp(\Delta\mu_\omega/2{,}3\ RT)$[3]).

Obwohl die Frage der Anwendbarkeit der oben entwickelten Theorie der regulären Grenzflächenfilme auf die hier untersuchten Systeme offen bleiben muß, wird man wegen der Geringfügigkeit der Abweichungen vom Idealverhalten ($\Phi = \text{const.}$, $w = 0$) keinen großen Fehler begehen, wenn man die Grenzflächenspannung der Dodecylpolyglykoläther mit Hilfe der „idealen" v. Szyszkowskischen Gleichung darstellt. Möglicherweise könnten genauere Messungen geringe Einflüsse der Aktivitätskoeffizienten feststellen.

Berechnung der freien Enthalpie der Assoziation

Die kritischen Konzentrationen der drei Fraktionen der Polyglykoläther sind so, wie sie sich aus den Knickpunkten der $A\sigma$-c-Kurven ergeben, praktisch identisch. Die verschiedene Länge der hydrophilen Molekülteile scheint demgemäß ohne Einfluß zu sein.

Vor der Berechnung der freien Enthalpie der Assoziation mag es angebracht sein, die hier benutzte Methode darzulegen, um eventuell Gegenüberstellungen mit Berechnungsmethoden, die, wie z. B. Phillips, die kritische Konzentration anders definieren (10), zu ermöglichen. Da hier keine Ionendissoziation auftritt, liegt ein Gleichgewicht der Form

$$j\,A_1 \rightleftarrows A_j$$

vor. Ist x_1 der Molenbruch der Einzelmoleküle A_1, x_j der der Assoziate (= Zahl der Assoziate im Liter/$N_L \cdot 55{,}56$), so lautet das *MWG*

$$x_j/x_1^j = K \qquad [6]$$

mit $\ln K = -(j\Delta\mu_j/RT)$. Letztere Gleichung bedeutet, daß im Mittel bei jeder der j Anlagerungen von Einzelmolekülen zum Assoziat die gleiche Änderung der freien Enthalpie $\Delta\mu_j$ auftritt[4]).

Wird die stöchiometrische Konzentration der Assoziate

$$x_j^* = j\,x_j$$

eingeführt, so ist

$$x_j = (1/j)\,(x - x_1), \qquad [7]$$

wenn x den Molenbruch der insgesamt gelösten Substanz bedeutet. (Wegen der im vorliegenden Falle sehr kleinen Konzentration c von weniger als 10^{-5} Mol/L kann $x = c/55{,}56$ gesetzt werden.) Für Gleichung [6] erhält man dann in logarithmischer Darstellung unter Einsetzen des Ausdrucks für K und unter Berücksichtigung von [7]

$$\log x_1 = \frac{1}{j}\log(x - x_1) - \frac{1}{j}\log j + \frac{\Delta\mu_j}{2{,}3\ RT}. \qquad [8]$$

Diese Funktion läßt sich bekanntlich nicht nach x_1 auflösen. Gl. [8] ist daher in der Abb. 5 für verschiedene j graphisch dar-

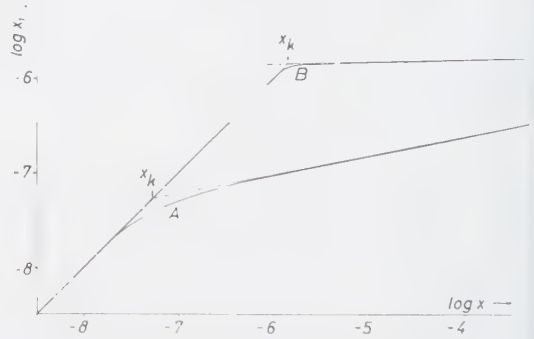


Abb. 5. Graphische Darstellung der Gl. [8], hieraus ist der Einfluß der Assoziationszahl j auf die Bestimmung von x_k (bzw. c_k) zu erkennen. $\Delta\mu_j = -7{,}8$ kcal/Mol. A: $j = 5$, $x_k = -7{,}28$. B: $j = 30$, $x_k = 5{,}85$

gestellt. Die Funktion ist bei kleinen x praktisch eine Gerade mit der Neigung 1, um dann mehr oder weniger scharf umzubiegen und sich asymptotisch einer anderen Geraden mit der Neigung $1/j$ zu nähern. Der Punkt oder Bereich des Umbiegens wird nach Hartley als kritische Konzentration bezeichnet.

Von Phillips (10) wird die kritische Konzentration als diejenige definiert, bei der $d^3f(c)/dc^3 = 0$ ist. Meistens erscheint sie als Schnittpunkt zweier Funktionen, die weiter

[3]) Benutzt man in der Szyszkowskischen Gleichung als Konzentrationsmaß Mol/L, so ist für kleine Konzentrationen $x = c/55{,}56$, für b in der Gl. [2] ist dann $b' = b \cdot 55{,}56$ zu setzen.

[4]) Eingehende Diskussion dieser Verhältnisse bei J. Stauff (11).

ab von der kritischen Konzentration monoton verlaufen. Für uns sollte es genügen, ein einfaches Verfahren festzulegen, durch das die kritische Konzentration ermittelt und eine Beziehung zur Gleichgewichtskonstante K (Gl. [6]) gefunden werden kann.

Mit sehr guter Annäherung gilt vor allem für große Werte von j unterhalb x_k (= krit. Konz.) die Gleichung

$$x_1 \quad r(x \quad x_K, \text{ hier ist } x_j \text{ sehr klein}).$$

Oberhalb von x_k ($x \quad x_K$) kann geschrieben werden:

$$\log x_1 \quad \frac{1}{j} \log x \quad \frac{1}{j} \log j + \frac{1\mu_j}{2{,}3\,RT}. \qquad [9]$$

Die Geraden, die durch diese beiden Gleichungen dargestellt werden, schneiden sich in einem Punkt, den wir auf diese Weise als x_k definieren. Es gilt also

$$\left(1 \quad \frac{1}{j}\right) \log x_k + \frac{1}{j} \log j = \frac{1\mu_j}{2{,}3\,RT}. \qquad [10]$$

Diese Beziehung ist um so genauer erfüllt, je größer j und je weiter der Konzentrationsbereich ist, der zur Konstruktion der beiden Geraden benutzt werden kann[5]).

Bei der Bestimmung der Werte für x_k bzw. c_k aus der $\Delta\sigma$-c-Kurve geht man zweckmäßigerweise so vor, daß man als jene den Schnittpunkt zwischen der den gemessenen Werten sich am besten anschmiegenden Kurve und der oberhalb c_k praktisch horizontal verlaufenden Geraden ansieht. Die am besten anschmiegende Kurve fällt im untersuchten Fall sicherlich mit der Szyszkowski-Funktion zusammen, welche auch die Konzentration der Einzelmoleküle repräsentiert, m. a. W. man könnte durch sie die Konzentration x_1 aus den $\Delta\sigma$-Werten berechnen, kann aber darauf verzichten, wenn berechnete und gemessene Werte innerhalb der Fehlergrenze zusammenfallen.

Auf diese Weise erhält man für $\log x_k$ (= $\log (c_k/55{,}56)$) folgende Werte:

Fr. I: — 5,82 Fr. III: — 5,82 Fr. IV: 5,88.

Daraus errechnen sich nach Gl. [10] für $\Delta\mu_j$:

Fr. I: —7,8 bis —8[6]), Fr. III: —7,81, Fr. IV: —7,82 kcal/Mol.

Es ist bemerkenswert, daß $\Delta\mu_\omega$ nach Stauff für Dodekansäure (2) und Na-Dodecylsulfat (1) in beiden Fällen einen Wert von 10,5 kcal/Mol besitzt, was durchaus dem Wert von 11 kcal/Mol für die Dodecylpolyglykoläther entsprechen könnte. Hingegen hat nach Stauff (1) $\Delta\mu_j$ für Na-Dodecylsulfat einen Wert von 10,6 kcal/Mol; Phillips (10) fand für eine größere Reihe von Salzen mit Dodecylresten im Mittel den Wert von 10,85 kcal/Mol. [Dieser Wert wird durch Umrechnung aus dem von Phillips benutzten Standardzustand ($c_0 = 1/N_L$) in den von uns benutzten ($x_0 = 1$) erhalten.]

Im Gegensatz zu den alkylschwefelsauren Na-Salzen, bei denen die Zahlenwerte von $1\mu_\omega$ und $\Delta\mu_j$ sich höchstens um Bruchteile einer Kilokalorie unterscheiden (auch bei Berücksichtigung der Unsicherheitsfaktoren), ergibt ein Vergleich von $\Delta\mu_\omega$ (ca. 11 kcal/Mol) und $\Delta\mu_j$ (ca. 7,8 kcal/Mol) der Polyglykoläther einen Unterschied von rund 3,2 kcal/Mol. Diese Differenz liegt weit außerhalb der Fehlergrenzen und rechnerischen Vernachlässigungen.

Ein Fehler von 1 kcal entspricht bei der Bestimmung der kritischen Konzentration einem Fehler von fast einer Zehnerpotenz in der Konzentrationsangabe, bei der Grenzflächenspannung einem Fehler von $\sim$ 15 dyn/cm (für $\varphi \sim 1$). Wegen der zahlenmäßigen Kleinheit der Glieder $\frac{1}{j} \log x$ und $\frac{1}{j} \log j$ in Gl. [9] fallen Fehler in der Partikelgewichtsbestimmung von 100% überhaupt nicht ins Gewicht. Unsicherheit der theoretischen Annahmen (Gültigkeit der Gibbsschen und Szyszkowskischen Gleichungen, Definition von x_k) lassen sich im Höchstfall zu 1-3% abschätzen. (Dies erkennt man leicht aus den Abb. 2, 4 und 5.)

Die Ursache der Differenz muß hier doch wohl in einer Verschiedenartigkeit der Zustände der Moleküle in Grenzschicht und Assoziat liegen.

Bemerkenswert ist die Unabhängigkeit der Zahlenwerte für $\Delta\mu_\omega$ und $\Delta\mu_j$ von der Länge der hydrophilen Molekülreste; diese beeinflussen in geringem Maße den Platzbedarf der Moleküle in der Grenzschicht und in etwas größerem Maße die Zahl der Moleküle pro Assoziat.

Versuche, das Verhalten mit Hilfe der bekannten Modelle der Seifenmizellen zu deuten, führten zu keinen vernünftigen Ergebnissen. Wir vermuten daher, daß auch bei der Bildung der Assoziate das Verhalten der umgebenden Wassermoleküle mit in Betracht gezogen werden muß; diese scheinen die Tendenz zu besitzen, die assoziierten Moleküle regelrecht zusammenzupressen. Über diese Vorstellung soll jedoch in einer kommenden Arbeit berichtet werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Research Corporation, New York,

[5]) Grundsätzlich brauchen die zur Feststellung von x_k benutzten physikalischen Effekte keine Funktion von x_1 oder x_j allein zu sein, es ist nur notwendig, daß überhaupt ein funktioneller Zusammenhang erkennbar ist, damit diejenigen Beziehungen abgeleitet werden können, die x_k mit den speziell gesuchten Größen verbinden.

[6]) Da j nicht bestimmt werden konnte, sind die Werte nicht genauer zu ermitteln.

danken wir für die gewährten Unterstützungen, der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen, für die Überlassung der Präparate.

Zusammenfassung

Die Grenzflächenspannungen wäßriger Lösungen von Dodecylpolyglykoläthern mit verschieden langer Äthylenglykolkette wurden nach der Methode des „hängenden Tropfens" gemessen und die freie Enthalpie der Grenzflächenadsorption nach einer Gleichung berechnet, der folgende Annahme zugrunde liegt: Die Grenzflächenschicht wird als reguläre Mischung aufgefaßt, wobei die Aktivitätskoeffizienten der adsorbierten und der Lösungsmittelmoleküle als Funktion der adsorbierten Molzahlen ausgedrückt werden. Diese Gleichung erlaubt auch die Berechnung der zwischen den Molekülen der Grenzflächenschicht möglicherweise auftretenden Wechselwirkungsenergien. Unabhängig von der Länge der Äthylenglykolkette wurde eine freie Enthalpiedifferenz zwischen gelöster und adsorbierter Substanz von —11 kcal/Mol gefunden. Zwischen den Molekülen der Grenzflächenschicht scheinen keine nennenswerten Differenzen der Wechselwirkungskräfte aufzutreten. Die Frage der Berechnung der freien Enthalpie der Assoziation aus der kritischen Konzentration der Mizellbildung wird diskutiert und festgestellt, daß hierfür die Kenntnis der Assoziationszahl erforderlich ist. Die Partikelgewichte wurden durch Lichtstreuungsmessungen bestimmt und eine Abnahme sowohl der Mizellgewichte als auch der Assoziationszahlen mit zunehmender Länge der Äthylenglykolkette gefunden. Die freie Enthalpie der Assoziation hat bei den Polyglykoläthern nicht, wie beispielsweise bei alkylschwefelsauren Na-Salzen, den gleichen Betrag wie die freie Enthalpie der Grenzflächenadsorption, sondern beträgt nur etwa —7,8 kcal/Mol.

Schrifttum

1) Stauff, J., Z. Elektrochemie **59**, 245 (1955).
2) Stauff, J., Z. physik. Chem. N. F. **10**, 24 (1957).
3) Shedlowsky, L., J. Roe und C. W. Jacob, J. Coll. Sci. **4**, 25 (1949).
4) Schoeller, C., Mell. Text. Ber. **36**, 603 (1955).
5) Kehren, M. und M. Rösch, Mell. Text. Ber. **37**, 434 (1956).
6) Ward, A. F. H. und L. Torday, J. Chem. Phys. **14**, 453 (1946).
7) Schäfer, K., Z. Elektrochem. **59**, 273 (1955).
8) Andreas, J. M., E. A. Hauser und W. B. Tucker, J. Phys. Chem. **42**, 1001 (1938).
9) Stauff, J. und E. Ühlein, Kolloid-Z. **142**, 150 (1955).
10) Phillips, J. N., Trans. Far. Soc. **51**, 561 (1955).
11) Stauff, J., Kolloid-Z. **118**, 73 (1950).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* ***F. H. Müller,*** *Marburg/L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

From the Department of Physical Chemical Research. School of Applied Chemistry, New South Wales University of Technology, Sydney (N.S.W.)

Selective Polar Adsorption

By Leopold Dintenfass

(Received November 19, 1956)

The writer has investigated the adsorption of polar organic molecules from organic solvents such as toluene, benzene, acetone, white spirit, etc., onto the surface of rutile titanium dioxyde, talc, barium sulphate and a number of other pigments and extenders.

The following adsorption patterns were observed:

1. The adsorption of organic polar compounds from organic solvents onto the pigment surface was reversible under some conditions.

2. When a number of polar compounds with identical polar groups were adsorbed simultaneously, the adsorbed amounts on the surface were proportional to the molecular concentrations of the compounds in the solution.

3. In systems where only compounds with identical polar groups are present, there is no preference for adsorption of long chain compounds; the long chain compounds can be desorbed by the short chain compounds of identical polar group and vice versa.

4. If the amount adsorbed from a solvent is plotted against the activity of the polar compound in that solvent, (the activity being the ratio of concentration to saturation concentration) after the adsorption reached equilibrium, the resulting adsorption isotherms of polar compounds in various solvents are identical, or nearly identical.

5. The time required to reach adsorption equilibrium depends on the viscosity of the solvent and the temperature. The time is shorter at elevated temperatures and at lower solvent viscosities.

6. There is little or no change of the adsorption saturation equilibrium at different temperatures.

7. Under the conditions studied, the following types of polar compounds were found to be adsorbed independently and simultaneously, not interfering one with another:

i. acids —COOH; such as stearic acid, palmitic acid, butyric acid, etc.

ii. alcohols and phenols —OH; such as ethyl alcohol, butyl alcohol, octadecyl alcohol, para-tertiary-butyl phenol, etc.

iii. metallic soaps, such as oleates, stereates and octoates of Ca, Mg, Pb, Fe, Co, Mn, Ba, etc.

iv. primary amines $—NH_2$; such as n-butyl amine, n-octadecyl amine, etc.

v. esters; such as methyl oleate, methyl stearate, butyl stearate, ethyl butyrate, etc.

8. The independent simultaneous adsorption of organic compounds with different polar groups (except when the presence of the higher concentrations of different compounds causes gelation of the system) indicates that the surface of pigments and extenders consists of a number of distinctive "active" areas or patches, each particular area adsorbing a particular type of polar group.

9. The total surface area of the pigment appears to be the sum of the individual "active" areas, and in some cases, of the non-active areas.

10. If two or more pigments are present, their active areas for a particular polar group act as one and no pigment exerts any preference over the others, the polar molecules being distributed according to the relative areas available.

11. Every pigment can be characterized by the size, number and type of these individual areas. This gives a "fingerprint" of the pigment, which apparently depends more on the origin of the pigment than on its chemical structure.

12. It is suggested that the individual characteristics of the polar groups are due to their dipole moments.

Selective adsorption of polar compounds from organic media is of a distinctly different type from the purely physical adsorption (adsorption of the non-polar liquids, vapours and gases; capillary condensation phenomena) and from chemisorption.

Selective polar adsorption can take place only when the activa area of the adsorbent corresponds to the polar group of the adsorbate. A non-polar adsorbate can be adsorbed physically on the "polar" solid and a polar adsorbate can be physically adsorbed on the non-polar solid.

The postulation of polar adsorption as a new kind of adsorption, intermediate between what is normally called physical and chemical adsorption, was already regarded by J. C. P. Mignolet (1) and F. A. Matsen, A. C. Makrides, N. Heckerman (2).

The full paper will be published later on.

Acknowledgments

I would like to express a grateful acknowledgment to Prof. A. E. Alexander of the New South Wales University of Technology (Sydney) for helpful suggestions and discussions.

I am indebted to the Management of B. A. L. M. Paints Pty. Ltd. for sponsorship and whole hearted support of this research and permission to publish.

References

1) J. C. P. Mignolet, Bull. Soc. Chim. Belges **64**, 126 (1955).

2) F. A. Matsen, A. C. Makrides, N. Heckerman, J. Chem. Phys. **22**, 1800 (1954).

Der Einfluß der Kristallitbreite auf die Form der Langperioden-Interferenzen bei vollsynthetischen Faserstoffen

Von Helmut Rothe (Jena))*

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 31. Dezember 1956)

Außer der charakteristischen Verbreiterung der Langperioden-Interferenzen in Richtung senkrecht zum Meridian beobachtet man an manchen Aufnahmen auch schwache Interferenzzüge, die die Hauptreflexe zu geschlossenen kreis- oder besser ellipsenförmigen Gebilden ergänzen. Diese bisher wenig beachtete Erscheinung erkennt man schon sehr deutlich an einer der ersten Langperioden-Aufnahmen, die von K. Heß und H. Kießig (1) am Polyester der ω-Oxyundecansäure erhalten wurden [vgl. Abb. 9 in (1)]. Bei längerer Belichtung der Diagramme treten ähnliche Interferenzformen auch an Polyamidfasern auf.

Da diese seitlichen Schwärzungslinien bei Verstreckung und Temperaturbehandlung ihren äquatorialen Abstand in gleicher Weise ändern, wie die Verbreiterungen der eigentlichen Reflexe der großen Perioden zu- bzw. abnehmen, liegt die Vermutung nahe, daß sie direkt durch Interferenz an den seitlichen Dimensionen der kristallinen Bereiche entstehen.

Das ist eine Annahme, deren Bestätigung nur durch Untersuchungen an solchen Materialien gegeben werden kann, bei denen der Ordnungszustand der Kristallite gut zu überblicken ist. Wenn die Kristallitbreiten in ihrer Größenverteilung eine so geringe Streuung aufweisen, daß sie eigene Interferenzen zu erzeugen imstande sind, dann kann dieses Verhalten am besten an gewalzten Proben demonstriert werden. Beim Walzen wird die aus Längsabmessung und größerer Querabmessung gebildete Seitenfläche der blättchenförmigen Kristallite in die Walzebene gedrückt, so daß im Material eine ausgezeichnete Richtung vorhanden ist, in der nur Höhe und Breite der geordneten Bereiche zur Interferenz beitragen können.

In letzter Zeit wurde bereits von K. Heß und H. Kießig (2) über Untersuchungen der meridialen Kleinwinkelreflexe an Walzpräparaten von Perlon L (Poly-ε-Aminocapronsäure) berichtet. Es wurde dabei gezeigt, daß man verschieden starke Verbreiterungen der Langperiodenreflexe erhält, wenn einmal die Breite der Kristallite, zum anderen ihre Höhe mit zur Interferenzentstehung beiträgt. Allerdings gestatteten diese Versuchsergebnisse keine Aussage über die absolute Größe der Querdimensionen.

Wir führten Versuche an höher-orientierten Präparaten der Poly-ε-Aminocapronsäure durch, über die kurz berichtet werden soll.

Wir verwendeten als Ausgangsmaterial für die Röntgen-Untersuchungen bandförmige Proben aus Perlon L, um bei der Anfertigung der Aufnahmen alle drei Hauptrichtungen der Walzpräparate gleich gut erfassen zu können. Die Bänder hatten nach dem Verstrecken und Walzen noch eine Dicke von 0,65 mm, wodurch auch bei Durchstrahlung in Walzrichtung genügend große Präparate zur Verfügung standen.

Die für die Aufnahmen verwendete Kupfer-K_α-Strahlung ($\lambda_{K_\alpha} = 1{,}54$ Å) wurde mit Nickelfilter monochromatisiert, während die bei den Kleinwinkelaufnahmen störende Luftstreuung der Röntgenstrahlen wie bei H. Kießig (3) durch Arbeiten im Vakuum be-

*) Jena, Helmholtzweg 5

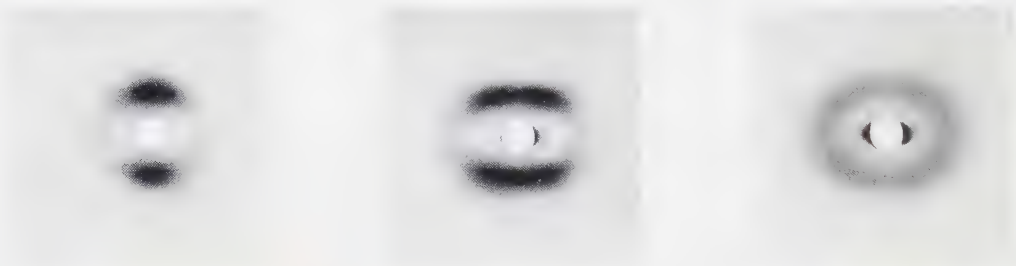
seitigt werden konnte. Der Abstand D zwischen Präparat und Film betrug einheitlich für die Weitwinkeldiagramme 42 mm, für die Langperioden-Aufnahmen 250 mm.

daß die verbreiterte Hauptinterferenz in Form eines gut ausgebildeten Vierpunktdiagrammes mit einem Winkel δ zwischen Meridian und Verbindungslinie Mittelpunkt der Aufnahme-Einzelreflex von 29° auftritt. Da-

1 2 3

Weitwinkelaufnahmen von gewalztem Perlon L

Abb. 1. Durchstrahlung senkrecht zu Walzebene und Walzrichtung. — 2. Durchstrahlung parallel zur Walzebene und senkrecht zur Walzrichtung. — 3. Durchstrahlung parallel zu Walzebene und Walzrichtung



4 5 6

Kleinwinkelaufnahmen von gewalztem Perlon L

Abb. 4. Primärstrahl senkrecht zu Walzebene und Walzrichtung. — 5. Primärstrahl parallel zur Walzebene und senkrecht zur Walzrichtung. — 6. Primärstrahl parallel zu Walzebene und Walzrichtung

In den Abb. 1, 2 und 3 sind die in den drei Raumrichtungen erhaltenen Weitwinkeldiagramme wiedergegeben. An ihnen erkennt man die besonders gute Ausrichtung der geordneten Bereiche nach Walzrichtung und Walzebene. Die Abb. 4, 5 und 6 stellen die zugehörigen Kleinwinkelaufnahmen dar, die eine Reihe neuer Erscheinungen zeigen.

Die beiden auch von Heß und Kießig behandelten Fälle, bei denen die Präparate senkrecht zur Walzrichtung und senkrecht bzw. parallel zur Walzebene durchstrahlt werden, zeigen bei uns im Langperioden-Diagramm (Abb. 4 bzw. Abb. 5) außer der unterschiedlichen Verbreiterung der Meridianreflexe ebenfalls die eingangs beschriebenen schwachen Interferenzzüge, die die Haupttreflexe zur Ellipsenform ergänzen. Im Falle der Abb. 4 wirkt sich die größere Querabmessung auf die Hauptinterferenz aus, die Verbreiterung der Reflexe ist gering. Damit wird aber auch der Äquatorabstand der seitlichen Ausläufer-Interferenz verhältnismäßig klein. Im zweiten Falle (Abb. 5) weist die stärkere Verbreiterung der meridialen Reflexe genau wie der größere Abstand der äquatorialen Nebeninterferenzen entsprechend auf die Mitwirkung der kleineren Querschnittsseite der Kristallite bei der Entstehung des Gesamtbildes hin.

An der Aufnahme der Abb. 5 ist weiterhin auch gegenüber den Aufnahmen von Heß und Kießig neu, mit wird zum erstenmal eine solche Aufspaltung der Meridianreflexe auch am Polyamid der ε-Aminocapronsäure beobachtet.

Den für unsere Betrachtungen interessantesten Fall aber bildet die Aufnahme der Abb. 6. Wenn unsere eingangs ausgesprochene Vermutung hinsichtlich des Zusammenhanges zwischen Kristallitbreiten und diesen neuen Interferenzzügen zutrifft, so muß der Abstand der seitlichen Interferenzen am Äquator der Aufnahme jeweils direkt einen Wert für die absolute Größe der in Querrichtung vorhandenen Periodizität liefern. Die Aufnahme der Abb. 6, die bei Durchstrahlung der Probe parallel zur Walzrichtung erhalten wurde, darf als eine einwandfreie Bestätigung unserer Annahme gewertet werden. Hier kann die in allen früheren Untersuchungen betrachtete große Periode der Faserlängsrichtung überhaupt nicht zur Interferenz beitragen. Trotzdem gelang uns die Darstellung dieser ellipsenförmigen Interferenzerscheinung, die keinen direkten Zusammenhang mit dem Grundgitter des Perlon L zeigt und somit nur den Querdimensionen der kristallinen Bereiche zugeordnet werden kann. Sie führt in Richtung parallel zur Walzebene auf eine Identitätsperiode von 59 Å, senkrecht dazu auf eine solche von 44 Å. Die gleichen Werte ergeben sich aus den schwachen seitlichen Interferenzen der Abb. 4 bzw. 5.

Mit diesen Ergebnissen wird erstmalig eine Mög-

lichkeit aufgezeigt, in hochpolymeren Faserstoffen den bestehenden übermolekularen Ordnungszustand nicht nur in Richtung parallel zur Faserachse, sondern auch senkrecht dazu näher zu untersuchen. In der Weise wie Heß und Kießig aus den meridialen Langperiodenreflexen auf den Abstand der Schwerpunkte der kristallinen Bereiche in Faserrichtung schließen, ist es jetzt möglich, aus den äquatorialen Interferenzzügen entsprechende Abstände auch für die Querrichtung auszurechnen. Im speziellen Fall der Proben mit höherer Orientierung erhält man dabei noch Angaben über das Verhältnis von Höhe zu Breite der Kristallitquerschnitte. Auch die Untersuchung des Auf- und Abbaus der geordneten Bereiche bei Temperaturbehandlung, Quellung und Verstreckung kann somit auf alle drei Raumrichtungen ausgedehnt werden.

Schrifttum

1) Heß, K. und H. Kießig, Z. physik. Chem. (A) **193**, 196 (1944).
2) Heß, K. und H. Kießig, Kolloid Z. **130**, 10 (1953).
3) Kießig, H., Kolloid-Z. **98**, 213 (1942).

Aus dem Labor für Hochpolymere, Philipps-Universität, Marburg/Lahn

Transformationintervall und Zug-Dehnungsverhalten

Von F. H. Müller und Ad. Engelter

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 12. März 1957)

Zahlreiche Hochpolymere zeigen beim Zug-Dehnungs-Versuch nach anfänglicher Spannungsüberhöhung einen Bereich mit mehr oder weniger konstanter Spannung (1). Die Höhe dieses Konstanzwertes der Spannung steigt mit sinkender Temperatur. Trägt man diese Spannungswerte als Funktion der Temperatur auf, so ergeben sich in einer ersten Näherung „Geraden". Die Schnittpunkte dieser Geraden mit der Temperaturachse zeigen an, bei welcher Temperatur das Material hypothetisch ohne Zugkraft verformbar ist. Der Temperaturwert sollte – nach früheren Überlegungen über die Kaltverstreckung (2) – bis auf eine geringe Korrektur mit dem entsprechenden „Erweichungspunkt" des Materials übereinstimmen. Tatsächlich leistet das Material einer Dehnung gegenüber bei und oberhalb

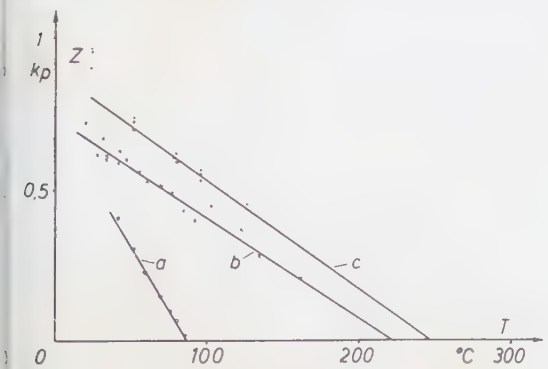


Abb. 1. Konstanzkraft aus Zug-Dehnungs-Versuchen, aufgetragen gegen die Temperatur. – a) Polyvinylchlorid, nachchloriert – b) Polyamid (Sebazinsäure/Hexamethylendiamin). – c) Polykarbonat

der Erweichungstemperatur bzw. Schmelztemperatur der Kristallite allenfalls nur noch den Widerstand der Kautschukelastizität als elastische Gegenkraft, vorausgesetzt, daß die Verformung ausreichend langsam erfolgt. Letzteres war tatsächlich bei den Messungen der Fall (Dehnungsgeschwindigkeit 10^{-2} cm/sec, Probenlänge 2 bis 5 cm). Es ist dabei gleichgültig, ob man bei jeweils gleicher Probenform in einer Serie statt der Spannung die Zugkraft aufträgt.

Abb. 1 stellt einige Meßergebnisse dar. Für Polyvinylchlorid findet man als Schnittpunkt mit der Temperaturachse einen Wert von 87° C gegenüber einer Erweichungstemperatur von ca. 70–77° (3). Für das Polyamid, das hier untersucht wurde, ergeben sich ca. 220° gegenüber 212° Schmelzbeginn der Kristallite (4), und beim Polykarbonat finden wir 245° anstelle von etwa 220° für das vorliegende Material (5).

Ein überraschendes Ergebnis trat beim Terylen auf. Erste Versuche ergaben ca. 90°, während ja ca. 250° erwartet werden sollten. Jedoch zeigen die dielektrischen Messungen einen Verlustwinkelmechanismus, dessen Maximum, extrapoliert auf etwa 1 Hz, zwischen 70° und 80° liegen sollte (6). Bei Ergänzung des Versuche am gleichen Terylen zu höheren Verstreckungstemperaturen hin fanden wir nun eine neue Serie von Punkten, deren Extrapolationsgerade die Temperaturachse zwischen 270° und 290° schneidet. Weitere Unter-

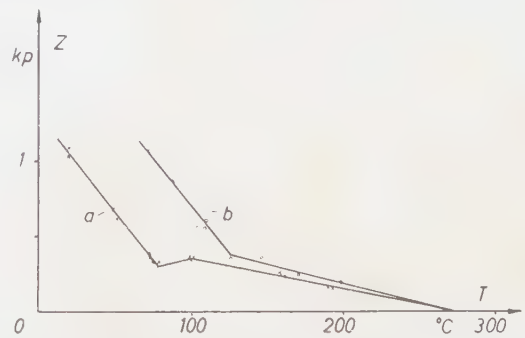


Abb. 2. Dasselbe für Terylen. – a) Kurve am vorliegenden Material mit steigender Temperatur. – b) Vorbehandeltes Material (durch Temperung bei 140° während 8 Stunden)

suchungen am Terylen ergaben schließlich, daß abgeschrecktes, d. h. möglichst amorphes Material den niedrigeren Wert, getempertes und damit weitgehend kristallines Material, obwohl noch den Knick zeigend, höhere Temperaturwerte gibt. Beide Materialien aber führen bei Messungen oberhalb 100–120° auf etwas höhere Temperaturen als den Schmelzpunkt der Kristallite. Offensichtlich entspricht der obere Temperaturpunkt (bis auf die geringe Korrektur) dem Schmelzpunkt der Kristallite.

Auch auf Cellulose – als Cellophan und unter Wasser verstreckt – versuchten wir diese Methode anzuwenden. Jedoch zeigen schon die Zug-Dehnungs-Diagramme

einen so schlecht ausgeprägten Konstanzbereich der Spannung, daß hieraus keine Extrapolation möglich war. Außerdem erwies sich der Habitus der Kurven als kaum temperaturabhängig.

Das Verfahren kann nur relativ grobe Einblicke in das Materialverhalten vermitteln, wenn auch dafür, daß die extrapolierte Temperatur jeweils etwas höher liegt als das Erweichungsintervall, schon einige theoretische Gründe bestehen. Zur strengeren Analyse sind weitere Experimente erforderlich.

Schrifttum

1) Müller, F. H., Kolloid-Z. **115**, 118 (1950); **126**, 65 (1952). Ferner: K. Jäckel, Kolloid-Z. **127**, 130 (1954).

2) Siehe Vortrag F. H. Müller auf dem Aachener Kunststoffkolloquium (Oktober 1955).

3) Würstlin, F. in H. A. Stuart, Physik der Hochpolymeren, Bd. III, S. 670. (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1955).

4) Jenckel, E., E. Teege und W. Hinrichs, Kolloid-Z. **129**, 19 (1952).

5) Schnell, H., Angew. Chem. **68**, 633 (1956).

6) Reddish, W., Trans. Far. Soc. **46**, 459 (1950). Siehe auch Dissertation K. Huff, (Marburg/Lahn, Juli 1956). Veröffentlichung demnächst in der Kolloid-Z.

Buchbesprechungen

Kapillarsysteme. Grundlagen und Anwendungen, Band I. Von E. Manegold-Höxter i. W. 2 Bände. 775 Seiten mit zahlreichen Abbildungen (Heidelberg 1955, Straßenbau, Chemie und Technik Verlagsgesellschaft m. b. H.). Preis: kpl. geb. 196,—.

„Das Wirkliche ist Atom und leerer Raum" (Demokrit).

„Die Beschäftigung der Chemiker und Physiker mit der ‚Wirklichkeit des Atoms' einerseits und der ‚Wirklichkeit des leeren Raumes' andererseits hat in den beiden letzten Jahrhunderten zu einem Erfahrungsschatz geführt, der zwar hinsichtlich des ‚Atoms' in vielen Monographien und Lehrbüchern systematisch zusammengefaßt wurde, aber hinsichtlich des ‚Leeren Raums' bislang noch keine in sich geschlossene systematische Darstellung gefunden hat." .

So beginnt das Vorwort des Verfassers. Er modifiziert das Wort Demokrits später im Text: „Das Wirkliche ist das Durchdringliche und das Nichtdurchdringliche." Das Atom z. B. besteht aus der durchdringlichen Elektronenhülle und dem undurchdringlichen Kern. Wir wissen jedoch heute schon, daß auch die Kernmaterie durchdringlich ist. Vielleicht bleibt so am Ende nur noch das Durchdringliche übrig, so daß „das Wirkliche schließlich allein aus dem Durchdringlichen" bestehen würde?

Jedoch will der Verfasser sicher mit seinen Ausführungen etwas anderes als eine neue Philosophie bringen. Er sucht eine Systematisierung für die Anordnungsformen der Materie, insbesondere zu Gebilden kolloider und mikroskopischer Strukturen.

So stellt er zu Beginn seiner Betrachtungen die denkbaren Kapillarsysteme auf, eingeteilt nach Form und Anordnung der Hohlräume, unterschieden als Hohlraumsysteme mit kraftfreien und kraftwirkungsbehafteten leeren Bereichen. Es folgt die Besprechung der Erzeugungs- und der Kennzeichnungsmöglichkeiten solcher Systeme. Ab Seite 200 etwa werden die Zusammenhänge zwischen den Strukturen und der Durchlässigkeit behandelt.

Das Buch enthält eine unglaubliche Fülle an Tatsachenmaterial, nicht nur an solchem, das man erwarten wird, sondern an Problemen und Erfahrungen, die teilweise nur sehr lose Beziehungen zum eigentlichen Thema besitzen und alle Gebiete von der reinen Geometrie über Physik und Chemie, Technik, Biologie, Architektur und Ästhetik betreffen (z. B. Schrumpfformen, einschließlich indianischer Schrumpfköpfe, Methoden der Materialprüfung auf Risse, Schlangensteine usw.). Wer an solcher Mannigfaltigkeit und Vielfalt Freude empfindet, die Freude des Entdeckers und Betrachters im Sinne der echten, klassischen Kolloidik, und wer zugleich den systematisierenden, knappen Stil des Verfassers zu lesen vermag, wird in dem Buch interessiert blättern und sehr viele Anregungen aus ihm entnehmen.

Ein umfangreiches Literaturverzeichnis, ein Namens- und ausführliches Stichwortregister vervollständigen das Werk. Der Verlag sorgte für vorzügliche und klare Wiedergabe.

F. H. Müller (Marburg/Lahn)

Mechanik der Kontinua. Von G. Hamel †. 210 Seiten mit 65 Abbildungen (Stuttgart 1956, B. G. Teubner). Preis: geb. DM 29,70.

Das Werk entstand aus Vorlesungsaufzeichnungen und lag als Manuskript zum größeren Teil maschinengeschrieben, zum Rest handgeschrieben vor. I. Szabó hat es übernommen, nach dem Tode des Verfassers die Herausgabe durchzuführen, nachdem er schon vorher in engster Zusammenarbeit mit dem Verfasser als „aktiv Lehrender" es nochmals kritisch gelesen hat.

Das Buch behandelt den von G. Hamel selbst am meisten geliebten Teil seiner Vorlesung. Es zeichnet sich wie alle die anderen Werke des Verfassers durch große Klarheit und Präzision der Darstellung aus, ist durch zahlreiche Beispiele und alte und neue Literaturhinweise ergänzt.

Die Gliederung des Stoffes führt vom Einfachen zum Komplizierten: Grundlagen, Schall, Potentialströmung, zähe Flüssigkeiten, Turbulenz und schließlich allgemein deformierbare Systeme. Nur das zuletzt genannte Kapitel geht über die eigentliche Strömungslehre in Richtung auf rheologische Probleme und nichtlineare Effekte hinaus.

Man darf sehr dankbar sein, daß mit diesem Buch auch diese Vorlesung des Verf. der Allgemeinheit über seinen Tod hinaus erhalten und zugänglich bleibt. Dem Herausgeber und Verlag gebührt hierfür Anerkennung.

F. H. Müller (Marburg/Lahn)

Boltzmann's Distribution Law (Das Boltzmannsche Energieverteilungsgesetz). Von E. A. Guggenheim-Reading. VIII, 61 Seiten mit 4 Abbildungen (Amsterdam 1955, North-Holland Publishing Company). Preis: hfl. 3,—.

Die Lehrbücher der statistischen Thermodynamik setzten im allgemeinen neben der physikalischen und chemischen Grundausbildung eine gewisse Vertrautheit mit den mathematischen Hilfsmitteln der physikalischen Chemie und eine gründliche Kenntnis der phänomenologischen Thermodynamik voraus. Das hat zur Folge, daß die Studenten der physikalischen Chemie die statistische Theorie erst verhältnismäßig spät kennen lernen und viele Studenten der Chemie praktisch überhaupt kaum damit in Berührung kommen. Vor allem das Letztere ist bedauerlich, weil ein tieferes Verständnis der makroskopischen Eigenschaften der Materie nur auf der Grundlage der statistischen Theorie möglich ist. Guggenheim hat den Versuch unternommen, die hier bestehende Lücke auszufüllen und die für den Chemiker und Physikochemiker wichtigsten Ergebnisse der statistischen Thermodynamik in einer Weise darzustellen, die schon dem Studenten in den ersten Semestern zugänglich ist. Als Ausgangspunkt dient das Boltzmannsche Energieverteilungsgesetz, das zur Definition der absoluten Temperatur benutzt wird. Anschließend wird der Begriff der Verteilungsfunktion (Zustandssumme) eingeführt und, nach einem Kapitel über separierbare, angeregte und nicht angeregte Freiheitsgrade, das ideale einatomige Gas behandelt. Die Zusammenhänge zwischen freier und innerer Energie werden unmittelbar aus der Verteilungsfunktion, ohne Bezugnahme auf den Formalismus der Thermodynamik, gewonnen. Es schließen sich Kapitel über Gleichgewicht, Gleichverteilung der kinetischen Energie, den einfachen Kristall, das ideale zweiatomige Gas, Zweiphasengleichgewichte, die Dielektrizitätskonstante von Gasen und das chemische Gleichgewicht an. Das Buch schließt mit einem kurzen Ausblick auf die Fermi-Dirac- und Bose-Einstein-Statistik. Diese erstaunliche Reichhaltigkeit des Inhalts auf einem so engen Raum wird durch eine bewundernswürdige Kunst der Darstellung ermöglicht, an der auch der erfahrene Leser viel Freude haben wird. Es ist selbstverständlich, daß manche der angeschnittenen Probleme in Wahrheit wesentlich komplizierter sind, als sie sich im Rahmen dieses Büchleins darstellen. Dagegen ist nichts einzuwenden; lediglich ein Punkt erscheint dem Ref. bedenklich. Bei der Einführung des Boltzmannschen Verteilungsgesetzes fehlt jeder Hinweis darauf, daß dieses Gesetz nur insoweit gilt, als die Hamilton-Funktion (bzw. der Hamilton-Operator) nach den Koordinaten der Einzelteilchen separierbar ist. Hier liegt eine Quelle oft schwer wieder zu korrigierender Mißverständnisse, die unter dem Stichwort „Boltzmannscher e-Satz" ein wenig rühmliches Kapitel der physikalischen Chemie bilden. Im übrigen kann das Büchlein besonders den jüngeren Studenten wärmstens empfohlen werden. A. Münster (Frankfurt a. M.)

Ferroelektrika. Von H. Sachse-St. Marys, Penna. VII, 171 Seiten mit 129 Abbildungen (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956, Springer Verlag). Preis: geb. DM 28,—.

Vor etwa 30 Jahren entdeckte man im Seignettesalz das Auftreten spontaner Elektrisierung, analog der spontanen Magnetisierung beim Eisen. Die vielen Analogien im Verhalten dieser Substanz zum Ferromagnetismus haben für Erscheinungen dieser Art anstelle der bisher gebräuchlichen Benennung „Seignettesalzelektrizität" neuerdings die Bezeichnung „Ferroelektrizität" veranlaßt. Während die technische Anwendung noch relativ gering war, bevor man die Titanate fand, erhalten heute ferroelektrische Substanzen schon beträchtliche Anwendungen, als Kondensatoren, dielektrische Verstärker, Frequenzvervielfacher, elektromechanische Wandler, zur Speicherung. Die Seignettekristalle als Salze organischer Säuren sind sehr empfindlich und die Curietemperaturen liegen niedrig. Die Titanate und Zirkonate wie auch die Niobate, Tantalate und Wolframate gehören zu den Keramiken und sind mechanisch und thermisch wesentlich stabiler, auch liegen die Curie-Punkte hoch.

Die Seignetteelektrizität war ein interessantes Gebiet für den Physiker, über welches dementsprechend ausgezeichnete Zusammenfassungen schon existieren. Die Literatur über die ferroelektrischen Keramiken, deren Eigenschaften während des 2. Weltkrieges entdeckt und sehr bald ausgenutzt wurden, findet sich sehr verstreut und ist zu einem größeren Teil auch nur in Patentschriften behandelt.

Man muß daher dem Verfasser sehr dankbar sein, daß er das gesamte Gebiet dieser Keramiken in solcher Vollständigkeit zusammengetragen hat, sowohl hinsichtlich des physikalischen Verhaltens wie hinsichtlich Struktur, Theorie der Erscheinung und technischer Anwendung. Der Verlag sorgte für ausgezeichnete Wiedergabe.

F. H. Müller (Marburg/Lahn)

Einführung in die Mikrowellenphysik. Von G. Klages-Mainz. (Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 64.) XI, 279 Seiten mit 135 Abbildungen (Darmstadt 1956, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag). Preis: geb. DM 29,—.

Mit dem vorliegenden Band aus der Reihe der Wissenschaftlichen Forschungsberichte liegt nunmehr in kurzer Folge ein zweites deutsches Buch über das Gebiet elektromagnetischer Wellenleiter und Hohlräume vor. Während jedoch das Buch von Goubeau die Behandlung des Themas unter eingehender Verwendung und Durchrechnung der Theorie bringt, an die sich Betrachtungen über die technischen Einzelheiten mit detaillierter Ausrechnung anschließen, hat das vorliegende Buch einen ganz anderen Charakter. Man kann feststellen, daß sich beide Bücher ausgezeichnet ergänzen. Verfasser versteht es, Begriffe wie Wellenwiderstand, Fortpflanzungskonstante, Welligkeit und Anpassung in der Einleitung anschaulich werden zu lassen und so dem Leser rasch einen Einblick zu geben, wie diese Begriffe sich in notwendiger Weise aus den geläufigen der Wechselstromtechnik einerseits und der Optik andererseits ergeben. Außerdem enthält das Buch Kapitel über Erzeugung der Mikrowellen, über Mikrowellenstrahler und über Meßgeräte und Meßmethoden, wobei das letzte Kapitel gerade das leider im Buch von Goubeau in Fortfall gekommene Schmelzersche Kapitel betrifft. Dafür ist hier die Mathematik wesentlich stärker beschnitten und bis auf wesentliche Punkte auf die detaillierte Ableitung der Gleichungen im einzelnen verzichtet. Dem sich in das Gebiet einarbeitenden Experimentator möchte man daher zunächst das Lesen dieses Buches empfehlen, und erst bei Notwendigkeit von mathematischer Formulierung in Details oder zur Einarbeitung in Eigenheiten der Theorie des Gebietes zum Buche Goubeaus zu greifen.

Eine solche Beurteilung soll nicht besagen, daß eines der Bücher etwa weniger exakt aufgebaut sei,

es besagt auch nicht, daß das eine nur für den Theoretiker, das andere nur für den Praktiker geschrieben sei. Vielmehr ist es nach dem Gefühl des Rezensenten eine sehr glückliche Tatsache, daß das Gebiet nun in diesen zwei unterschiedlichen Darstellungsweisen zugänglich ist: Der Verfasser, als Schüler Debyes, hat hier die Darstellung gewählt, die mit jeder Mathematik sofort die Anschaulichkeit des physikalischen Vorganges verbindet, während Goubeau als Schüler Zennecks die Darstellung vom Standpunkte der allgemeinen Maxwellschen Theorie aus in den Vordergrund schiebt.

Dem Verlag gebührt Anerkennung für saubere drucktechnische Ausführung.

F. H. Müller (Marburg/Lahn)

Statistical Analysis in Chemistry and the Chemical Industry (Statistische Analysen in Chemie und chemischer Industrie). Von C. A. Bennett-Washington, D. C. und N. L. Franklin-Leeds. XVI, 724 Seiten mit zahlreichen Abbildungen (London 1955, Chapman & Hall. Ltd.) Preis: geb. 58 s.

Sowohl die Auswertungen von Versuchsergebnissen wie auch die auswertungsstatistischen Erhebungen, die Verfolgung von Zusammenhängen in Produktion und Wirtschaft usw. haben das Interesse an den hierzu notwendigen mathematischen Methoden außerordentlich gesteigert. Probleme wie die Zusammenhänge von textilen Prüfergebnissen mit den späteren Erfahrungen am fertigen Material, die Aufdeckung von Fehlerzeugnissen und den diese verursachenden Faktoren in der Produktion erfordern, wenn Fehlschlüsse vermieden werden sollen, gute Kenntnisse und Beherrschung der statistischen Methoden.

Die hierzu notwendigen Grundlagen in Gestalt eines Lehrbuchs für fortgeschrittene Studenten zusammenzustellen, war ein Zweck dieses Werkes. Im Auftrag des Komitees für angewandte mathematische Statistik vom National Research Council übernahmen C. A. Bennet als Statistiker und N. L. Franklin als technischer Chemiker gemeinsam die Abfassung des Werkes.

Die wesentlichen Kapitel behandeln: beschreibende Statistik, Wahrscheinlichkeit und Proben, mathematische Hilfsmittel (Verteilungsfunktionen), statistische Schlüsse, Beziehung zwischen Variablen, Analyse von Abweichungen, Beschreibung von Experimenten, Analyse von Zähldaten, Kontrolltabellen, Teste der Zufallsverteilung (Korrelation). Das Buch ist mit vielen Beispielen ergänzt.

F. H. Müller (Marburg/Lahn)

Integraltafeln zur Quantenchemie, Band 1. Von H. Preuss-Göttingen. VI, 162 Seiten (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1956, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 39,—.

Die Quantentheorie der chemischen Bindung hat in den letzten Jahrzehnten die Molekularphysik und alle Gebiete, die mit ihr in engem Zusammenhang stehen, wesentlich beeinflußt. Derjenige, der quantentheoretische Untersuchungen an molekularen Gebilden durchführt, wird, wenn er sich nicht auf Betrachtungen von mehr qualitativem Charakter beschränkt, im allgemeinen stets bestimmte, bei allen Problemen immer wiederkehrende Typen von Integralen auszuwerten haben. So z. B. tritt bereits beim vergleichsweise einfachen Problem des H_2-Moleküls ein Austauschintegral auf, das zunächst von Heitler u. London wegen der bei der numerischen Auswertung auftretenden Schwierigkeiten nur angenähert berechnet wurde. Bei den bei wellenmechanischen Rechnungen auftretenden Überlappungs-, Coulomb-, Austausch- und Ionenintegralen stellt die numerische Berechnung, die für die quantitative Betrachtung notwendig ist, ein sehr schwieriges Problem dar, das letztlich nur unter Verwendung moderner elektronischer Rechenmaschinen bewältigt werden kann.

In den vorliegenden Tabellen sind die wichtigsten Grundintegrale und Hilfsfunktionen zur Berechnung der bei quantenmechanischen Rechnungen auftretenden Zweizentrenintegrale für Anwendungen tabelliert. Sie schließen sich an die von Kotani, Amemiya und Simose (1938) berechneten Tabellen an. Der Band enthält drei Teile.

Im ersten Teil werden die auftretenden Integrale im Hinblick auf ihre physikalische Bedeutung erläutert. Weiterhin werden die bisher tabellierten Funktionen und Integrale einschließlich der berechneten Bereiche angegeben.

Der zweite Teil enthält eine Zusammenfassung der Integralformeln für Wechselwirkungsintegrale der K- und L-Schale für den Fall gleichatomiger Moleküle. Weiterhin sind alle Überlappungs- und Übergangsintegrale für den heteronuklearen Fall angegeben. Daran schließt sich ein ausführliches Literaturverzeichnis über die Berechnung und Tabellierung der Integrale der Quantenchemie an.

Im dritten Teil findet man die Tabellen der Wechselwirkungsintegrale für gleichatomige Moleküle sowie die numerischen Werte für eine Reihe von Hilfsintegralen, die man für die Berechnung der Wechselwirkungsintegrale bei ungleichatomigen Molekülen benötigt.

Es ist sehr zu begrüßen, daß allen denen, die auf dem Gebiet der Quantenchemie arbeiten, mit dem vorliegenden 1. Band der Integraltafeln ein wesentliches Hilfsmittel für die Lösung konkreter Probleme in die Hand gegeben wird.

H. L. Schläfer (Frankfurt a. M.)

Tabellen der Elektronenphysik, Ionenphysik und Übermikroskopie. 2 Bände. Von M. von Ardenne-Dresden. Band I: XVI, 614 Seiten mit zahlreichen Abbildungen. Band II: XII, 751 Seiten mit zahlreichen Abbildungen (Berlin 1956, Deutscher Verlag der Wissenschaften). Preis: Bd. I geb. DM 74,—, Bd. II geb. DM 92,—.

Der Verfasser hat den Antrieb zur Zusammenstellung und Herausgabe dieses umfangreichen Tabellen- und Formelwerkes von der bei der eigenen Arbeit und im eigenen Arbeitskreis immer wieder verspürten Tatsache erhalten, daß der wissenschaftlich-technisch Arbeitende heute nicht wenig Zeit auf das Heraussuchen von Daten, Konstruktionen, Formeln und Ergebnissen aus der Literatur zu verwenden hat. Die Ökonomie der wissenschaftlich-technischen Arbeit heischt daher gebieterisch nach „konzentrierten Darstellungen des geistigen Inhalts der einzelnen Fachgebiete in Form einer kombinierten Sammlung von Formeln, Tabellen, Literaturnachweisen und auch Literaturauszügen“ (Vorwort). Der Verfasser hat daher das, was er in drei Jahrzehnten für die eigene Arbeit gesammelt hat, in den letzten vier Jahren während seines Aufenthalts in der Sowjetunion aus der neuesten Literatur ergänzt und in zwei Teilbänden zusammengeschrieben, wobei er viel Mühe auf das Auffinden ausländischer Literatur verwandt hat. Leider – und das muß hier schon gesagt werden – hat er sein Augenmerk nur auf die „westliche“ Literatur gelegt und nur in verschwindendem Umfange russische Literatur beigezogen. Von einem

Mann, der 10 Jahre in Rußland gearbeitet hat, hätte man gerne erwartet, daß er mit seinem Buch ein Bindeglied zu der uns immer noch schwer zugänglichen russischen Arbeit herstellt.

Der erste Band enthält die Hauptgebiete: A Elektronenphysik, B Übermikroskopie, C Ionenphysik. Die Abschnitte A und C haben dieselbe Unterdisposition erhalten: freie Träger, Trägeroptik, Trägererzeugung, Beschleunigung und Raumladungseinflüsse, Stromdichten in Trägerquellen und Brennflecken, Abbremsung und Indikation, und Geräte. Es ist daher nicht ganz verständlich, daß Elektronen und Ionen in zwei völlig getrennten Abschnitten behandelt und viele Formeln, Tabellen und Zeichnungen doppelt gebracht werden. Hier hätte eine gemeinsame Behandlung der Physik der Ladungsträger sehr zur Straffung und zur leichteren Handhabung beitragen können. Dadurch wäre ein ausgesprochener Mangel, der sich durch das ganze Werk hindurchzieht, gemildert worden: die Verweisungen auf andere Stellen des Buches enthalten niemals die Seitenangabe, sondern nur die Angabe des Abschnittes A ... M unter Nennung der Überschrift, so daß in jedem Falle ein Suchen im Inhaltsverzeichnis oder Register notwendig wird.

Der zweite Band ist den Randgebieten und Hilfsgebieten gewidmet: D Kinetische Gastheorie und Hochvakuumtechnik, E Plasmaphysik, F Mechanik und Wärmelehre, G Optik und Photographie, H Elektrotechnik und Magnetismus, I Hochfrequenztechnik und Technik stabilisierter Stromquellen, K Kernphysik, L Konstanten und Größen, M Mathematik. Ein ausführliches und gut durchgearbeitetes Register muß besonders lobend erwähnt werden, weil es der Angelpunkt eines solchen Nachschlagewerkes ist. Im zweiten Band wird bei jedem Abschnitt betont, daß es sich um einen Ausschnitt handelt. Dies ist selbstverständlich; man kann als Ergänzung des Hauptthemas nicht mehr erwarten. Die ersten drei Abschnitte (A, B, C) hingegen bemühen sich um Vollständigkeit und versuchen, die wesentliche Literatur zu zitieren. Dabei wird manchmal auf Sekundärliteratur zurückgegriffen, auch wo die Primärliteratur greifbar und präziser ist. Manche vom Physiker erwartete Gegenstände fehlen ganz, so z. B. die Beta-Spektrometrie. Es ist aber verständlich, daß der Verfasser seine speziellen Interessengebiete in den Vordergrund gestellt hat. Dies gilt besonders für den Abschnitt B „Übermikroskopie", der sehr in die Details geht und 11 ganzseitige Schnittzeichnungen von Übermikroskopen bringt, wobei sogar die historische Entwicklung aufgezeigt ist. Für die Historie scheint der Verfasser überhaupt eine gewisse Vorliebe zu haben, was ihn häufig zu Bemerkungen und Fußnoten veranlaßt, die für die Sache selbst weniger von Bedeutung sind als für die Prioritätsansprüche von Autoren.

Die beiden Abschnitte C und E bringen einen ausführlichen Auszug aus der Physik der Ionenquellen (v. Ardenne nennt sie Ionenrichtstrahler). Sie zitieren eine große Zahl eigener Beiträge des Verfassers aus der Arbeit seines letzten Jahrzehnts, die noch unveröffentlicht sind, wie der Autor es überhaupt liebt, unveröffentliche Ergebnisse seiner Arbeit zu zitieren (es gibt wohl in der gesamten wissenschaftlichen Literatur kein zusammenfassendes Werk, in dem so oft die Anmerkung „Unveröffentlicht, Verfasser, Jahreszahl" erscheint). Trotz umfangreicher Tabellen, Zeichnungen und Angaben ist der Leser nur schwer in der Lage, alle ihn interessierenden Details zu erfahren und sich damit ein Urteil über die Ergebnisse zu bilden. Über Ionenquellensysteme mit „overcross"-Stromdichten von 3,3 A/cm², über Massenspektrographen mit Auflösungsvermögen von über 100000 möchte man ausführliche Darstellungen haben, und man muß daher erwarten, daß die Veröffentlichung der Einzelheiten dieser tabellarischen Darstellung auf dem Fuße folgt. Nur dann kann diese sonst in der Wissenschaft nicht übliche Verhaltensweise für die letzten 10 Jahre, in denen der Verfasser aus besonderen Gründen auf jegliche Publikation verzichten mußte, entschuldigt werden.

Es ist selbstverständlich, daß bei der ersten Auflage eines so umfangreichen Werkes nicht alles auf Anhieb gelingt. So wünscht man sich in vielen Fällen eine präzisere Beschriftung von Figuren und Diagrammen und ausführlichere Erläuterungen und Legenden. Häufig wird das einer Darstellung zugrunde liegende Experiment nicht oder nicht genau genug beschrieben, eine kleine Skizze würde viel helfen. Bei der großzügigen Verwendung von Papier (viele Seiten sind nur teilweise bedruckt) könnte dies ohne Umfangvermehrung geschehen und den vom Verfasser erstrebten Zweck des Werkes noch weiter fördern. Auch ist es dem Gebrauchswert nicht gerade förderlich, daß z. B. unter den Vakuumgläsern nur mitteldeutsche Fabrikate, unter den Spektralplatten nur die alten (und wohl immer noch fabrizierten) Agfa-Platten aufgeführt sind. Ausdrücke wie Wattverlust und Meterwiderstand gehören nicht in ein physikalisch-technisches Werk.

Welchen Beitrag der Verfasser selbst zu dem Gesamtgebiet beigesteuert hat, läßt ein Blick ins Namensregister erkennen. Dort findet man den Namen von Ardenne etwa 300 mal genannt, im weiten Abstand von 50 bzw. 30 Nennungen folgen v. Borries, Knoll, Hillier, Zworykin u. a.

Insgesamt wird man dieses Tabellenwerk als ein willkommenes Vademecum im Laboratorium begrüßen. Jeder, der auf dem Gebiet der Trägerphysik arbeitet, wird es mit Nutzen gebrauchen, auch wenn er geneigt ist, dem eigenen Urteil des Verfassers in seinem Vorwort beizupflichten: „So bleibt dieses Buch der nicht ganz gelungene Versuch, ein Augenblicksbild der Elektronen- und Ionenphysik aus der Vogelperspektive anno 1956 zu geben." W. Walcher (Marburg/Lahn)

Experimentelle Zellforschung. Hinweise auf ihre wichtigsten Aufgaben. Von E. Küster †-Gießen. 3. Auflage herausgegeben von G. Küster-Winkelmann-Gießen. VII, 73 Seiten (Jena 1956, Verlag Gustav Fischer). Preis: kart. DM 6,20.

Gegenüber der vorangegangenen Auflage, welche Küster noch selber herausgab, wird diese nach seinem Tode erschienene Ausgabe nach den von ihm vorgesehenen Ergänzungen und Bemerkungen von seiner Frau ohne einschneidende Veränderungen vorgelegt. Immerhin ist der Umfang der nach subjektivem Ermessen den Stoff auswählenden und begrenzenden Schrift um 21 Seiten erweitert worden und bringt wie die vorige Auflage viele den Kolloidchemiker angehende Themen, hier aber teilweise in veränderter oder erweiterter Fassung, wie etwa bei den Ausführungen zu Fragen der Permeabilität, der Ultrazentrifugierung und Zentrifugenmikroskopie, der Wirkungen des Ultraschalles und der von Bestrahlungen, experimenteller Plasmafusionen und anderem mehr. Auch die Literatur ist großenteils bis auf die Gegenwart fortgeführt und

vielfach ergänzt, so daß die Schrift weiterhin reiche Anregung zu Forschungsaufgaben geben kann, wir also der Herausgeberin dankbar sein müssen.

Hans H. Pfeiffer (Bremen)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

ASTM Standards on Textile Materials (with related information) 836 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (Philadelphia 1956, The American Society for Testing Materials). Preis: kart. $ 6.25.

Miessner, H. und U. Grigull-Leverkusen (Herausgeber): **Fortschritte der Verfahrenstechnik, Band 2: 1954/55.** 720 Seiten mit 94 Abbildungen und 36 Tabellen (Weinheim 1956, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 53,—.

Millman, J. und H. Taub-New York: **Pulse and Digital Circuits** (McGraw-Hill Electrical and Electronic Engineering Series) XVI, 687 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York–Toronto–London 1956, McGraw-Hill Book Company, Inc.). Preis: £ 4.14.0.

Referate

2. Grundwissenschaften

a) Physik

Philippoff, W. (Franklin Inst. Labs. f. Res. and Development, Philadelphia, Penn., USA). **Strömungsdoppelbrechung und Scherfestigkeit.** (Nature **178**, 811–812, 1956).

An einer Polyisobutylenlösung in Decalin wurde die von Lodge (Nature **176**, 838, 1955; Trans. Far. Soc. **52**, 120, 1955) vorgelegte Theorie durch gleichzeitige Messung von Strömungsdoppelbrechung und Scherfestigkeit nachgeprüft. Die Ergebnisse werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sleicher, Ch. A. jr. u. S. W. Churchill (University of Michigan, Ann Arbor, Mich. USA). **Erwärmung dispergierter Partikel durch Strahlung.** (Ind. Eng. Chem. **48**, 1819–1825, 1956.)

Theoretische Analyse der Erwärmung von Dispersionen in Luft durch strahlende Energie, wobei gezeigt wird, daß die Temperatur eines Partikels schnell zu einem Pseudo-Gleichgewichtswert ansteigt, wonach eine weitere Erwärmung wegen der Wärmeübertragung auf das Gas nur noch langsam vorangeht. Temperaturdifferenzen innerhalb der Partikel sind vernachlässigbar. Formeln für die Verdampfung von Tropfen bei Bestrahlung werden angegeben. Anwendung bei Kohlenstaub und „atomisierten" Brennölen.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Lee, E. H. u. J. A. Morrison (Providence, Rhode Isl.). **Eine vergleichende Untersuchung der Ausbreitung von Longitudinalwellen in viskoelastischen Stäben.** (J. Polymer. Sci. **19**, 93–110, 1956.)

Die Spannungsverteilung in viskoelastischen Stäben wird theoretisch für die Ausbreitung von Longitudinalwellen von einem Ende her behandelt, um möglichst einfache Modelle für reale Materialien als Berechnungsgrundlage zu ermitteln. Sieben Feder-Kolbenkombinationen werden als Modelle besprochen. Im kompliziertesten Falle sind je eine Feder und ein Kolben in parallel in Reihe geschaltet mit je einer weiteren Feder und einem Kolben. Für jedes Beispiel werden die Spannungs- und die Wellengeschwindigkeitsverteilung längs des Stabes ausgerechnet und verglichen, wobei auch die Bedingungen für die eventuelle Anwendung einfacher Lösungen erläutert werden. Im Anhang stehen die mathematischen Ableitungen.

K. Jäckel (Ludwigshafen/Rhein)

b) Physikalische Chemie

Baranowski, B., H. P. Jacob u. M. Sarnowski (Instit. f. chem. Synthese, Tarnów/Polen, und Instit. f. theor. Phys. Rostock). **Untersuchung der auswählenden Solvatation mit Hilfe von Schallgeschwindigkeits- und Kompressibilitätsmessungen.** (Naturwiss. **44**, 30–31, 1957.)

Mittels Messung der Schallgeschwindigkeiten auf optischem Wege (Methode der sekundären Interferenzen) und anschließender Bestimmung der adiabatischen Kompressibilität wird durch Zugabe von Harnstoff die Zunahme der ersteren und Abnahme der letzteren entsprechend dem Molverhältnis Harnstoff/$CaCl_2$ gezeigt und die Anwendbarkeit zur Untersuchung auswählender Solvatation gefolgert.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Fujita, H. (Dept. of Chem., Univ. of Wisconsin, Madison 6, Wis., USA). **Einfluß des hydrostatischen Druckes auf die Sedimentation in der Ultrazentrifuge.** (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3598–3604, 1956.)

Die Auswirkungen des hydrostatischen Druckes auf den Sedimentationsvorgang in der Ultrazentrifuge werden auf der Grundlage der Lammschen Sedimentationsgleichung ohne Diffusionsglied untersucht, wobei man eine lineare Druckabhängigkeit des Sedimentationskoeffizienten S voraussetzt. Zunächst wird der Fall eingehend diskutiert, daß S nur vom Druck abhängt, und es werden Verfahren zur Reduktion der Meßwerte für S auf den Druck 1 atm. angegeben. Weiter werden die Betrachtungen auf die gleichzeitige Abhängigkeit des S von Druck und Konzentration ausgedehnt. Die von Oht und Desreux durchgeführte Behandlung eines analogen Problems wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Frind, R. u. W. Schramek (Teltow-Seehof). **Kritische Betrachtungen und Verallgemeinerungen der auf die Baker-Gleichung zurückführbaren Viskositätskonzentrationsbeziehungen.** (Makromol.Chemie **17**, 1 1955.)

Bekannte Viskositäts-Konzentrationsfunktionen verschiedener Autoren lassen sich auf die sog. Baker-Gleichung zurückführen.

$$\eta_{\mathrm{rel}} = (1 + a \cdot \nu)^k.$$

Der Faktor a ist dann in jedem Falle ein Quotient aus einem Korrekturglied und dem Exponenten. Die verschieden berechneten Korrekturglieder werden unter einheitlichen Gesichtspunkten diskutiert und auf allgemeine Form gebracht (verallgemeinerte Bredée-de Booys'sche Korrektur).

Mit Viskositätsmessungen an Lösungen von Polyacrylnitril, Polystyrolen, Polyamiden und Polyäthylenterephthalat wird der Gültigkeitsbereich dieser Formulierung untersucht. Es zeigt sich, daß der Faktor a der Bakerschen Gleichung abhängig vom Exponenten der verallgemeinerten Form ist. Daher können alle Gleichungen mit dieser Eigenschaft mit einer hyperbolischen Beziehung auf den gleichen Funktionswert reduziert werden. Die einzelnen Konstanten der Korrekturgrößen werden mit den experimentellen Ergebnissen physikalisch gedeutet. Abschließend sind die experimentellen Einzelheiten zusammengestellt.

K. Jäckel (Ludwigshafen/Rhein)

Schramek, W. (Berlin). **Über eine neue Viskositätsfunktion von weitem Gültigkeitsbereich.** (Makromol. Chemie **17**, 19, 1955.)

Eine neue Näherungsformel zur Darstellung der Viskositäts-Konzentrationsabhängigkeit wird entwickelt, die von kleinen ($\sim$ 0,1 g/100 ml) bis zu hohen Konzentrationen die η_{spez}/c gegen ν Kurven darzustellen gestattet und die rechnerisch handlich ist.

$$\frac{\eta_{spez}}{c} = [\eta] \cdot \left(1 + \frac{K_1}{n}[\eta] \cdot c\right)^n .$$

Um $[\eta]$ und K_1 zu bestimmen, wird die Potenzreihe

$$\left(\frac{\eta_{spez}}{c}\right)^{\frac{1}{n}} \quad f(c) \quad n \quad 1, 2, 3 \ldots n$$

graphisch oder rechnerisch ausgewertet. n und K_1 sind vom Polymerisationsgrad unabhängig. Über eine Potenzreihenentwicklung nach c werden Vergleiche mit der hydrodynamischen Darstellung angestellt.

Die Diskussion hebt heraus, daß verschiedene molekulare Mechanismen die Viskositäts-Konzentrationsabhängigkeit bei Polymerenlösungen verursachen, daß die Übergänge von einem Mechanismus zum anderen aber kontinuierlich verlaufen und die dynamischen Zustände wahrscheinlich voneinander abhängen.

K. Jäckel (Ludwigshafen/Rhein)

Signer, R. (Bern). **Ein Versuch, die „Grenzviskositätszahl" anschaulich zu machen und eine Bemerkung zur Nomenklatur der Viskosität verdünnter Lösungen von Kettenmolekülen.** (Makromol. Chemie **17**, 39, 1955.)

Der unter dem Begriff Grenzviskositätszahl bzw. Grenzviskosität bekannte Staudingersche K-Wert

$$K = \lim_{c \to 0} \left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \cdot \frac{1}{c}\right) \left[\frac{\text{cm}^3}{8}\right]$$

wird anschaulich gedeutet. K gibt an, „auf welches Volumen ein Gramm hochmolekularer Substanz unter Annahme linearer Verhältnisse (η = Faktor $\cdot$ c) verdünnt werden muß, damit die Lösung genau die Zähigkeit $2\eta_0$ hätte". Auf die Analogie zur Definition und Aussage des E-Moduls wird hingewiesen. Abschließend schlägt der Autor vor, die Größe K in Staudinger-Einheiten zu normieren.

K. Jäckel (Ludwigshafen/Rhein)

Löwy, H. (Kairo). **Eine Bestimmung des Volums von Makromolekülen.** (Makromol. Chemie **21**, 236–239, 1956.)

Unter der Annahme, „daß im Raumgitter von makromolekularen Stoffen die Moleküle feste Körper repräsentieren, die kleinere Moleküle aus dem umgebenden Gas- oder Dampfraum adsorbieren", definiert der Verf. ein „elektrodynamisches Volumen", das mit der Dielektrizitätskonstante einer monomolekularen Schicht (gemäß dem Clausius-Mosotti-Ansatz) zusammenhängt und für Kugelmoleküle gleich dem wahren Volumen sein soll. Ein Vergleich mit viskometrisch bestimmten Molekularvolumina von Ovalbumin und Hämoglobin liefert mit (älteren) Werten der Dielektrizitätskonstanten erstaunlich gute Übereinstimmung. Abweichungen von der Kugelgestalt werden diskutiert.

Ad. Engelter (Marburg)

f) Biologie und Medizin

Reznik, H. u. R. Urban (Botan. Instit. Heidelberg). **Über den Mechanismus ^{14}C-markierter Ferulasäure im Pflanzenversuch.** (Naturwiss. **44**, 13, 1957.)

Jungen Pflanzen und Blättern wird Ferulasäure-β-^{14}C durch Fütterung bzw. Vakuuminfiltration appliziert und nach 3 Tg. ungestörten Stoffwechsels die methanollösliche Fraktion der Blätter extrahiert und papierchromatographisch getrennt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Roberts, E. A. (17 Dearborn Street, Salem, Mass., USA), **Die Mikrostruktur von Stärkekörnern.** (26 Seiten in 4° mit 4 Diagrammen und 131 Photos. Salem 1956.)

Das in Offset gedruckte Manuskript sammelt die Literatur bis in die jüngste Zeit und zahlreiche mikrochemische Methoden auf Stärke, Pektine und Proteine. Eigene Versuche unter Anwendung modernster Methoden, wie eines hoch-energetischen Kathodenstrahlgeräts, eines Polaroid-UV-Mikroskops und des Beckmann-Quarzspektrophotometers, untersuchen vor allem die Wirkung von Temperatur, Chemikalien und Strahlung auf optische Dichte der Stärkekörner und ihren Gehalt an Feuchtigkeit, Stärke und Protein. Ihre Mikrostruktur stimmt weitgehend mit jener der Plastiden überein, in denen sie gebildet werden. Die Struktur bleibt bei Belichten unverändert. Bei den Stärkekörnern dient das netzige Substrat zur Ablagerung der Stärke; die Netzstruktur ist dauerhaft, der Gehalt an Stärke kann unter Wirkung von Temperatur, Enzymen und Bestrahlung ab- und wieder zunehmen. Durch Kathodenstrahlen kann die Stärke in Dextrose, Glukose und Fruktose umgewandelt werden. Offen bleibt, ob oder wie die Stärke an das proteinhaltige Netzwerk gebunden ist. Verschiedene mikrochemische Methoden werden mitgeteilt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Jarosch, R. (Pflanzenphys. Instit. Wien). **Die Impulsrichtungsänderungen bei der Induktion der Protoplasmaströmung.** (Protoplasma **47**, 478–486. 1956.)

Aus der Anwendung der Einstein-Smoluchowskischen Formel der Brownschen Bewegung folgt, daß der Quotient aus den mittleren Verschiebungsquadraten des doppelten und des einfachen Zeitintervalls bei untergeordneter Bewegung der Teilchen 2, bei ideal gerichteter 4 sein muß. Eine darauf gegründete Bestimmungsmethode aus den mittels Zeichenapparates fixierten Sphärosomenbahnen (Innenepidermis von Zwiebelschalen) zeigt bei fortgesetzter Beobachtung derselben Zelle ebenso wie bei Untersuchung verschieden entwickelter Zellen den schrittweisen Übergang von

unregelmäßigem Glitschen (Wert 0,3) zu fast rotationsartiger Strömung (Wert 3,9). Es wird gefragt, ob die Entwicklung zu einer zunehmenden Ausrichtung der plasmatischen Leptonen führt, die sich in der Veränderung der Quotienten ausdrückt.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Freimuth, U. u. A. Haberdank (Instit. f. Lebensmittel- u. Gärungschemie d. Techn. Hochsch. Dresden). **Bildung wasserlöslicher Stoffe bei der Hitzekoagulation von Milchproteinen.** (Naturwiss. 44, 40, 1957.)

Die beim Erhitzen von Proteinen des Milchserum bei Gegenwart von Acetatpuffern nicht koagulierende, wasserlösliche Komponente wird elektrophoretisch als ein die Wanderungsgeschwindigkeit nativer Eiweiße weit übersteigender Bestandteil erkannt. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Burcik, E. u. W. Beutmann (Botan. Instit. d. Landwirtsch. Hochsch. Hohenheim, u. Botan. Instit. d. Techn. Hochsch. Karlsruhe). **Verhalten von zwei aus Hefen isolierten Polysacchariden bei Elektrophorese auf Filtrierpapier.** (Naturwiss. 44, 42 bis 43, 1957.)

Zwei aus Hefen isolierte serologisch verwandte Bausteine polysaccharidartiger Haptene (Mannane), welche elektrophoretisch auf Filtrierpapier bei verschiedenen Puffern nicht ansprechen, erweisen sich bei Borat p_H 8,6 und 9,2 mit einer Laufzeit von 18–20 Std. als anodisch, aber von unterschiedlicher Wanderungsgeschwindigkeit (Deutung: die neutralen Verbindungen bekommen polare Gruppen). Auch Polysaccharide mit nur trans-vicinalen OH-Gruppen können mit Borat entsprechend reagieren.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Freytag, K. **Optik und Feinbau der Schleimzellen in den Knollen verschiedener Orchis-Arten.** (Protoplasma 47, 237–241, 1956.)

Aus den polarisationsoptischen Versuchen – teilweise an ausgezogenen Schleimfäden – ist zu schließen, daß tangential gestellte Mannanmizellen die radial verlaufenden der Stärke kreuzen.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kaho, H. **Untersuchungen über die antagonistische Wirkung der Zucker und mehrwertigen Alkohole bei der Wirkung von Alkalien auf das Pflanzenplasma.** (Protoplasma 47, 242–258, 1956.)

Wie gegen Neutralsalze und bestimmte Säuren wirken die erprobten Zucker und Alkohole auch gegen die Hydroxyde von Na, K, Li, Ca und NH_4, sowie NH_3, Methyl- und Trimethylamine und K_2CO_3 antagonistisch. Die Erscheinung soll auf abdichtender Wirkung auf die Oberflächen beruhen. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wartenberg, A. (Instit. f. allg. Bot., Univ. Jena). **Über Kataphoreseversuche mit Hefezellen I bis II.** (Protoplasma 47, 305–323, 324–340, 1956.)

Die Wanderungsrichtung wird außer durch die C_H auch durch adsorbierte, durch Dissoziation austauschbare Anionen bestimmt, so daß eine völlig einwandfreie Bestimmung des IEP nicht möglich erscheint und das Dissoziationsgleichgewicht auch mit der Zusammensetzung der Pufferlösungen variiert. Die Wanderungsgeschwindigkeit sinkt mit wachsender Pufferkonzentration und steigender C_H (im letzteren Falle aber nicht null erreichend), sie wächst durch PO_4''' und sinkt durch Oxalationen. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Drawert, H. u. I. Metzner (Pflanzenphys. Inst. d. Freien Univ. Berlin). **Untersuchungen zur vitalen Fluorochromierung pflanzlicher Zellen mit Neutralrot.** (Protoplasma 47, 359–383, 1956.)

Unter anderm werden papierchromatographisch bis zu 4 in der Fluoreszenz sich unterscheidende Komponenten im neutralrotgefärbten Plasma nachgewiesen, zu denen noch eine anodische, grün fluoreszierende hinzutritt (Neutralrot wandert kathodisch!). Nach Reduzieren und darauf vorgenommener Reoxydation bleibt neben dem rückgebildeten Farbstoff eine verstärkt stabile, kathodisch wandernde Verbindung erhalten, welche aber bei Bestrahlen der reoxydierten Lösung fehlt. (Ob sich so kathodische Farbstoffe in der Zelle durch Bestrahlen anodisch machen lassen?).
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Erdmann, K. (Pharmokol. Inst. d. Univ. Greifswald), **Zusammenhänge zwischen reduzierenden Eigenschaften und Schutzwirkung von SH-Verbindungen gegen Strahlen.** (Protoplasma 47, 384–397, 1956.)

Mittels direkter Jodtitration wird in reinen Lösungen und Gemischen mit Euglobulin die Abnahme der reduzierenden Eigenschaften der Schutzstoffe (Cystein, SH-Glutathion, Thioglykolat, α-Monoglycerin) bis zum Ende durch einwirkende UV- und Röntgenstrahlen verfolgt. Bei den ersten drei Schutzstoffen scheint eine kausale Beziehung zwischen Reduzierung und Schutzeigenschaft zu bestehen. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Butterfaß, Th. (Botan. Instit. Univ. Münster). **Modellversuche zur Beeinflussung der Diffusion eines Fluorochroms als Anzeiger des Wasserweges in pflanzlichen Capillaren.** (Protoplasma 47, 398 bis 414, 1956.)

Die Art der Wegsamkeit für die großen Farbstoffmolekeln kann nicht ohne weiteres mit der von Wassermolekeln verglichen werden, wenn sie nicht durch Zusatz von Salzen oder Anelektrolyten erhöht wird. Die Versuche mit 10% aschefreier Gelatine zeigen diese Diffusionszunahme für Oxypyrentrisulfonat mit Salzen und den weniger wirksamen Harnstoff, Glukose und Glycerin (Äthanol ist indifferent); Anionen und Kationen folgen dabei entsprechend ihrer entquellenden Wirkung der Adsorptionsreihe. Auch Lösungen zunehmender p_H-Werte steigern die Wegsamkeit, wenigstens oberhalb des IEP (die Umkehr unterhalb desselben noch nicht gefunden). Angewandt werden die Befunde in einer weiteren Untersuchung mit Keulenhaaren von *Vicia*-Fiedern und Blättern von *Phaseolus* (ebend. S. 415–428).
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Siegel, A., S. G. Wildman u. W. Ginoza (Dept. of Bot., Atomic Energy Project, Univ. of California, Los Angeles, Cal., USA). **Empfindlichkeit von infektiöser Nukleinsäure des Tabakmosaikvirus gegenüber ultravioletttem Licht.** (Nature 178, 1117–1118, 1956.)

Die einzelnen Stämme des Tabakmosaikvirus unterscheiden sich merklich hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit gegenüber der Inaktivierung durch ultraviolette Strahlen. Es konnte festgestellt werden, daß die Ursache hierfür in der Natur der Bindung zwischen der Nukleinsäure und dem Proteinmantel liegt. Zwei Möglichkeiten für die vielfach beobachtete Schutzwirkung bei TMV-Präparaten werden diskutiert: (1) Die von der Nukleinsäure absorbierte

Energie wird auf das Protein übertragen, wo sie nur wenig die biologische Aktivität beeinflussen kann. (2) Durch das Protein wird die Nukleinsäure in einer solchen Konfiguration gehalten, daß eine Verletzung der Nukleinsäure leicht zu beheben ist.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sakaki, T., A. Knobloch u. R. Vendrely (Laboratoire de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, Frankreich). **Fraktionierung eines Nukleoproteins aus Kälberthymus durch die Ultrazentrifuge, das eine merkliche Resistenz gegenüber Deproteinisation zeigt.** (Experientia **13**, 35, 1956.)

Unterschiede hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber starker Salzlösung wurden zwischen solchen Nukleoproteinen beobachtet, die aus Kälberthymus sehr bald nach dem Tode des Tieres extrahiert waren (resistente Nukleoproteine) und solchen, die man später aus der gleichen Drüse erhielt (suszeptible Nukleoproteine).
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Theorell, H. (Stockholm, Schweden). **Natur und Wirkungsweise oxydierender Enzyme.** (Experientia **13**, 2–8, 1956.)

Die Entwicklung unserer Kenntnisse über drei bedeutsame Fermentsysteme: das „alte gelbe Ferment", die Alkoholdehydrogenase und die Häminproteide, wird in ihren Hauptzügen verfolgt. Einige Demonstrationsversuche werden beschrieben.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

O'Konski, Ch. T. u. A. J. Haltner (Dept. of Chem. and Chem. Eng., Univ. of California, Berkeley 4, Cal., USA). **Charakterisierung der monomeren und dimeren Einheiten des Tabakmosaikvirus durch elektrische Doppelbrechung.** (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3604–3610, 1956.)

Aus der Messung der Rotationsdiffusionskonstanten einer verdünnten wäßrigen Lösung von Tabakmosaikvirus wurde eine Länge von 3416 + 50 Å für die monomere Einheit des Virus berechnet. Dieser Wert ist beträchtlich größer, als er sich aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen ergibt, jedoch liefert er bei Berücksichtigung des röntgenographisch ermittelten Stäbchendurchmessers und des gemessenen spezifischen Volumens das auch auf andere Weise bestätigte Molekulargewicht von 50×10^6. Der neue Längenwert wird unter Bezugnahme auf andere Arten von Bestimmungen diskutiert. Man erhielt auch einen experimentellen Hinweis für die Existenz eines „Ende an Ende" gebildeten Dimeren. Einige verbesserte experimentelle Verfahren werden beschrieben.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schleep, W. (Botan. Instit. d. Univ. Münster), **Beiträge zur Physiologie der Pigmentbildung in belichteten etiolierten Blättern.** (Protoplasma **47**, 429 bis 460, 1956.)

Aus der hierin enthaltenen Untersuchung der Farbstoffsynthese bei Einwirken abgestufter Konzentrationen von Alkaliionen, die mit Salzen durch Infiltration in die Zellen ergrünender Gewebe gebracht werden, sei hier nur die hemmende Wirkung der Anionen in der Reihe Na, K < Cs < Rb < Li erwähnt.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Hess, E. L., D. S. Yasnoff u. E. Lagg (Rheumatic Fever Res. Inst., Chicago, Ill., USA). **Die Abtrennung und Eigenschaften eines hochmolekularen einfachen Proteins aus einem lympathischen Organ.** (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3661–3663, 1956.)

Aus dem Zytoplasma-Extrakt von Rachenmandeln des Rindes gelang die Isolierung einer dritten Komponente. Bei dieser handelt es sich anscheinend um ein einfaches Protein mit hohem Molekulargewicht. Seine chemischen und physikalischen Eigenschaften, wie Diffusionsverhalten, Lichtstreuung, Eigenviskosität, partielles spezifisches Volumen, isoelektrischer Punkt, elektrophoretisches Verhalten, UV-Absorption, spezifisches Brechungsinkrement, Stickstoff-, Lipid- und Hexosengehalt, wurden untersucht, und die ermittelten Daten werden angegeben.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Drawert, H. (Pflanzenphys. Instit. Wien). **Über hundert Jahre Vitalfärbung pflanzlicher Zellen.** Protoplasma **47**, 531–533, 1956.)

Den klassischen Versuchen Pfeffers (1886) gingen bereits Versuche von F. Unger (1848) voraus, die allerdings mit dem natürlichen Farbstoff aus *Phytolacca* angestellt wurden.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

3. Grenzflächenerscheinungen

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Hunter, M. S. u. P. Fowle, (New Kensington, Pennsylvania). **Natürlich und thermisch gebildete Oxydfilme auf Aluminium.** (Journ. of Electrochem. Soc., Vol. **103**, 482, 1956.) (3½ S.)

Die Struktur und die Bildungsgeschwindigkeit von natürlich und thermisch gebildeten Oxydfilmen auf Aluminium werden diskutiert. Es wird gezeigt, daß diese Filme aus einer Oxydschicht vom Sperrschichttyp bestehen, deren Dicke in erster Linie von der Temperatur abhängt, und einer porösen Schicht, deren Dicke von der Zeit und der natürlichen Einwirkung bestimmt ist, welche von der Umgebung abhängt. Der Einfluß der Temperatur und der Umgebung auf die Bildungsgeschwindigkeit und die Enddicke dieser Schichten werden beschrieben.
F. Peters (Hagen/W.)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Miller, I. R. u. D. C. Grahame (Moore Labs. of Chem., Amherst Coll., Amherst, Mass., USA). **Wechselwirkung von undissoziierter Polymethacrylsäure und Polylysin mit der elektrischen Doppelschicht auf einer Quecksilber-Oberfläche.** (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3577–3585, 1956.)

Die Differentialkapazitäten der elektrischen Doppelschicht an der Grenzfläche zwischen Quecksilber und wässrigen Lösungen (0,09 *n* $NaClO_4$ + 0,01 *n* $HClO_4$ als Lösungsmittel) mit verschiedenen Konzentrationen an Polymethacrylsäure (PMS) wurden gemessen. Aus den Ergebnissen folgt die Existenz einer „Oberflächenphase" an der Grenzschicht, die aus an das Metall durch eine Vielfalt schwacher Bindungen gekoppelten Molekülen besteht. Die Bildung und das Lösen solcher Bindungen setzt eine Aktivierungsenergie voraus, von der man annimmt, daß sie zur damit verbundenen Rückorientierung des adsorbierten Moleküls gehört. Aus den Versuchsergebnissen werden folgende Schlüsse über den Charakter der Adsorption von Polymeren an Quecksilber gezogen: Die Adsorptionsenergie für ein polymeres Molekül setzt sich additiv aus den Adsorptionsenergien für die adsorbierten Segmente der Moleküle zusammen. Der

Rest der Segmente eines solchen Moleküls hängt an der Oberfläche, ohne sie zu berühren (d. h. mit kaum wahrnehmbarer Wechselwirkung), wodurch in der Umgebung der Oberfläche ein konzentrierter Bereich entsteht, der „Oberflächenphase" genannt wird. Die Packung der Segmente des polymeren Moleküls in der Adsorptionsschicht ist nie ganz dicht und hängt zweifellos vom Ausmaß des Moleküls ab. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

4. Kolloide Systeme

c) Aerosole und Schäume

Georgii, H.-W. (Universitätsinstitut für Meteorologie und Geophysik, Frankfurt a. M.). **Ein neues Stufenkonimeter zur Untersuchung von Aerosolen.** (Schriftenreihe ‚Staub' H. 47, 628–633, 1956.)

Es wird ein Gerät zur Abscheidung von Aerosolteilchen mit Radien $> 2 \cdot 10^{-5}$ cm beschrieben. Das Gerät erlaubt eine Trennung der Teilchen in drei Größenbereiche. I: $r > 2 \cdot 10^{-4}$ cm, II: $0{,}9 \cdot 10^{-4} < r < 2 \cdot 10^{-4}$ cm und III: $0{,}2 \cdot 10^{-4} < r < 0{,}9 \cdot 10^{-4}$ cm. Die zu untersuchende Luft wird durch drei in Reihe angeordnete Schlitzdüsen gesaugt, die Abscheidung in drei getrennte Größenbereiche erfolgt durch Verkleinerung und Verengung der Schlitzdüsen sowie durch Verringerung des Abstandes Objektträger:Schlitzblende. Der Wirkungsgrad der Abscheidung wurde mit künstlichem sowie mit dem natürlichen atmosphärischen Aerosol untersucht. Die Ergebnisse stimmen mit theoretischen Ansätzen nach Ranz und Wong gut überein. Bei der Dimensionierung der drei Stufen des Konimeters wurde berücksichtigt, daß die auf den einzelnen Objektträgern abgeschiedenen Substanzmengen vergleichbar groß sind.

H. W. Georgii (Frankfurt a. M.)

Gunn, R. u. R. H. Woessner (Office of Physical Research, U.S. Weather Bureau, Washington D. C.). **Messungen der systematischen Aufladung von Aerosolen** (J. Coll. Sci. **11**, 254–259, 1956.)

Die Anzahl geladener Teilchen bezogen auf die Gesamtheit aller Teilchen eines Aerosols wird für den Fall untersucht, daß das Verhältnis der positiv geladenen Ionen zu den negativ geladenen von eins verschieden ist. Es wird eine Gleichung für die Ladungsverteilung auf den Teilchen abgeleitet, die den beobachteten und gemessenen Ergebnissen genügt. Die Untersuchung stützt die Annahme, daß die Aufladung gealterter Aerosole durch die Thermodiffusion der stets vorhandenen Leichtionen bewirkt wird. H.-W. Georgii (Frankfurt a. M.)

Wong, J. B., W. E. Rang u. H. T. Johnstone. **Die Wirksamkeit der Abscheidung von Aerosolteilchen und der Strömungswiderstand durch Faserplatten.** (J. Appl. Phys. 27, 161–169, 1956.)

Die Güte der Abscheidung von Schwefelsäuretröpfchen mit einem Teilchenradius von 0,2 bis 0,7 mikron sowie der Strömungswiderstand an Glasfaserplatten, die aus Fasern mit einer Fadenstärke von 3,5, 6,2 und 9,6 mikron bestehen, wurde experimentell untersucht. Die Ergebnisse stimmen mit der Theorie überein, die besagt, daß die Teilchenabscheidung eine Funktion des Partikeldurchmessers, der Berührung mit der Faser und der Reynoldszahl der Strömung durch das Filter ist. Der Druckabfall hängt von der Art der Strömung und von der gegenseitigen Beeinflussung der Fasern des Filters ab. Es wurden Gleichungen für den Wirkungsgrad der Abscheidung in verschiedenen Filtern aufgestellt, sowie bereits vorliegende Ansätze für den Druckabfall im Filter experimentell überprüft. H.-W. Georgii (Frankfurt a. M.)

Hasenclever, D. (Bonn). **Praktische Probleme der Feinstaubmessung.** (Erzmetall **9**, 11, 1956.) (6½ S.)

Nach Diskussion der für Staubmessungen erforderlichen Genauigkeit wird auf die an ein Staubmeßgerät zu stellenden Anforderungen eingegangen. Einige wichtige Arten von Staubmeßgeräten werden beschrieben: Thermalpräzipitator, Konimeter, Tyndallometer, Gravimetrische Staubmeßgeräte. Schließlich wird auf besondere und neue Probleme der Staubmeßtechnik eingegangen.

F. Peters (Hagen/W.)

e) Gele

Femberg, J. G. (C. L. Bencard Allergy Res. Unit., Beecham Res. Lab., Ltd., Betchworth, Surrey, England). **Klärung von Agar-Agar.** (Nature **178**, 1406, 1956).

Ein sehr einfaches Verfahren zur Klärung von Agar-Agar wird beschrieben. Es handelt sich dabei um die Anwendung eines von Viswanatha und Liener (Arch. Biochem. Biophys. **61**, 410, 1956) bei der Reinigung einer Proteinase angewandten Schrittes. Der so gewonnene Agar-Agar ist wasserklar und zeigt in Plattenform nur sehr schwache, schlierenartige Opalezenz.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

Alexander, P., M. Fox, K. A. Stacey u. D. Rosen (Chester Beatty Res. Inst. and Phys. Dept., Inst. of Cancer Res., London, S.W. 3, England). **Vergleich einiger direkter und indirekter Einflüsse ionisierender Strahlen auf Proteine.** (Nature **178**, 846–849), 1956.)

Zur Ermittlung der Unterschiede hinsichtlich des Einflusses ionisierender Strahlen auf wäßrige Proteinlösungen und die Substanz im festen Zustande wurden die Änderungen einer Reihe von physikalischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften verfolgt. Als Kriterien wurden ausgewählt: Löslichkeit, UV-Absorption, chromatographisches Verhalten, sowie Molekulargewichte (verfolgt durch Messung der Lichtstreuung und in der Ultrazentrifuge.) Bemerkenswert ist die Tatsache, daß nicht allein die Lösung, sodern auch die feste Substanz sich bei Sauerstoffgegenwart anders gegenüber ionisierenden Strahlen verhält, als wenn die Strahleneinwirkung im Vakuum erfolgt. Gibt man an der Luft bestrahltes Serumalbumin nämlich wäßrigen Methacrylsäurelösungen zu und entfernt nun die Luft daraus, so setzt sofort Polymerisation ein, wobei ein Komplex entsteht, der anscheinend Protein und Polymethacrylsäure gleichzeitig enthält. Unbestrahltes oder im Vakuum der Bestrahlung ausgesetztes Serumalbumin reagiert überhaupt nicht.

Es wird vermutet, daß bei Bestrahlung in Sauerstoffgegenwart neue Gruppen (möglicherweise instabile Peroxyde) am Protein gebildet werden. Aus den Ergebnissen wird die grundsätzliche Folgerung

gezogen, daß das überwiegend in lebenden Systemen vorliegende Wasser nicht zwingend zu dem Schluß führen muß, daß der indirekten Strahleneinwirkung (d. h. auf die Lösungen) eine vorherrschende Rolle für die Reihe der Auswirkungen zukommt, die schließlich zu den festzustellenden Strahlenschäden führen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Shooter, K. V. **Neuere Forschungsergebnisse über die Nukleinsäuren.** (Nature **178**, 1320–1321, 1956.)

Bericht über die Diskussionstagung vom 12. bis 13. 10. 1956 der Ausschüsse des „Colloid and Biophysics Committee" der Faraday-Society in London. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Reichmann, M. E. (Gibbs Laboratory, Harvard University, Cambridge, Mass., USA). **Eine vorläufige Untersuchung des enzymatischen Abbaues von Desoxyribonukleinsäure durch Lichtstreuung.** (J. Phys. Chem. **60**, 831–832, 1956.)

Unter Anwendung der Lichtstreuungsmethode und bei Voraussetzung des Watson-Crick-Modelles (Proc. Roy. Soc. London, **A 223**, 80, 1954) wurde der enzymatische Abbau von Desoxyribonukleinsäure durch die spezifische Protease verfolgt. Die Ergebnisse gestatten drei Schlußfolgerungen: (1) Am Anfang erfolgt der Abbau des Molekulargewichtes nur zögernd. (2) Während das Molekulargewicht sinkt, bleiben die konfigurativen Eigenschaften der Bruchstücke die gleichen wie die der nativen Substanz. (3) Die Reaktion bricht ab, lange bevor sie die Stufe der Mono- oder Dinukleotide erreicht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Vendrely, R., C. Palmade u. C. Vendrely (Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6 rue Boussingault, Strasbourg). **Eine neue Methode zur Extraktion von Desoxyribonukleinsäure aus Bakterien.** (Nature **178**, 1044–1046, 1956.)

Eine einfache Extraktionsmethode für Desoxyribonukleinsäure von Bakterien wird beschrieben. Diese verwendet Lysozym für den Angriff der umgebenden Zellwände. Das Verfahren bewährte sich bei sämtlichen untersuchten Mikrobenarten. Durchschnittlich konnten 70—90% der überhaupt vorhandenen Desoxyribonukleinsäuren isoliert werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Phleps, R. A. u. J. R. Cann (Dept. of Biophys., Florence R. Sabin Labs., Univ. of Colorado Med. Center, Denver, Col., USA). **Der Einfluß der Ionenbindung auf die Proteinstruktur. I. Acetateinfluß auf das elektrophoretische Verhalten von Serumalbumin.** (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3539–3540, 1956.)

Auf elektrophoretischem Wege ließ sich ein neuer Einfluß von Acetatpuffer auf die Proteinstruktur am Beispiele des Rinderserumalbumins bei den p_H-Werten 4,0 und 4,7 zeigen, der von der Konzentration des Acetates im Lösungsmittel abhängt. Die Autoren schließen aus ihren Beobachtungen, daß Serumalbumin eine Gleichgewichtsmischung von elektrophoretisch trennbaren Komponenten darstelle und so jedes davon verschiedene Molekül an der Gleichgewichtseinstellung teilnehme. Somit müßte die Zusammensetzung im Gleichgewichtszustand von der des Lösungsmittels, insbesondere des Acetates abhängen. Der gleiche Effekt war auch mit Ovalbumin und γ-Globulin zu beobachten. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Damaschke, K. u. F. Tödt (Bundesanst. f. Materialprüfung, Abt. Elektrochem. Sonderverf., Sonderverf. f. d. Biol.). **Messung des an Hämoglobin gebundenen Sauerstoffes auf elektrochemischem Wege.** (Z. Naturforsch. **11b**, 687–689, 1956.)

Eine Methode wird beschrieben, die die Bestimmung des an Hämoglobin gebundenen Sauerstoffs in venösem und arteriellem Blut und damit auch des Hämoglobingehaltes auf schnellem und genauem Wege gestattet. Hier sind zwei Verfahren möglich: einmal kann das Hämoglobin bei p_H = 1 zerstört werden, wobei die Hälfte des gebundenen Sauerstoffs frei wird, andererseits gelingt die Abspaltung des gesamten Sauerstoffs durch Kohlenmonoxyd. Der freigewordene gelöste Sauerstoff läßt sich dann elektrochemisch messen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Li, Ch. H. (Hormone Res. Lab. and Dept. of Biochem., Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Herstellung und Eigenschaften von Dinitrophenyl-NH(ε)-Insulin.** (Nature **178**, 1402, 1956.)

Bei der Reaktion von 2,4-Dinitrobenzolsulfonat mit Insulin entsteht ein wasserlösliches und biologisch aktives Produkt. Dabei wurde als einzige reaktionsfähige Gruppe das ε-NH_2 des Lysins im Molekül des Hormons substituiert. Die Löslichkeit des Dinitrophenyl-NH(ε)-Insulin ist ähnlich der der nativen Substanz.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Jerchel, D., H. Becker u. M. K. Varahamurti (Org. Chem. Inst. d. Univ. Mainz. u. Max-Planck-Inst. f. Med. Forsch., Inst. f. Chem., Heidelberg.) **Radio-Schwefel-markiertes Dodecylsulfat und Serumalbumin; ein papierchromatographischer Beitrag zur Kenntnis der Einwirkung anionaktiver Substanz auf Eiweißkörper.** (Z. Naturforsch. **11b**, 681–686, 1956.)

Die Einwirkung von Natriumdodecylsulfat-(^{35}S) auf Pferde-Serumalbumin wurde bei den p_H-Werten 8,2 und 6,8 unter Anwendung der Papierelektrophorese untersucht. Durch zur Anode wandernde Zonen ließen sich die – je nach dem angewandten Mischungsverhältnis – dabei auftretenden Molverbindungen (eine oder zwei) nachweisen. Auf dem Streifen wurde ihr Gehalt an Protein und Natriumdodecylsulfat-(^{35}S) bestimmt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rich, A. u. D. R. Davies (Sect. of Phys. Chem., Natl. Inst. of Mental Health, Alexander Rich, Bethesda, Md., USA). **Eine neue zweisträngige Helix-Struktur: Polyadenyl- und Polyuridylsäure.** (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3548–3549, 1956.)

Aus den Röntgendiagrammen von Mischungen aus den Natriumsalzen von Polyadenyl- und Polyuridylsäure wurden folgende Schlüsse gezogen: Das bei der Mischung der Komponenten entstehende Molekül besitzt die Struktur einer zweisträngigen Helix, worin der eine Strang aus Polyadenyl- und der andere aus Polyuridylsäure besteht. Dabei bilden die beiden Basen Adenin und Uracil zwei Wasserstoffbrücken miteinander, in der Weise, wie man das von Adenin und Thymin in der Desoxyribonukleinsäure annimmt, wobei sie senkrecht zur Faserachse aufeinanderliegen. So erklärt sich auch die große Ähnlichkeit der Diagramme mit solchen für DNS. Weiter läßt sich aus diesen Ergebnissen erstmals folgern, daß für die Ribonukleinsäure ein Gerüst möglich sein muß, das der in DNS fest-

gestellten Konfiguration entspricht, wobei sich die Basenpaare in gleicher Weise ergänzen. Dies würde aber bedeuten, daß eine Form des RNS-Moleküls existieren müßte, die dem der DNS ähnlich ist, und dies könnte sogar diejenige sein, in der RNS in Pflanzen und kleinen Viren vermutlich vervielfältigt wird. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lucas, F., J. T. B. Shaw u. S. G. Smith (Shirley Inst., Manchester 20, England). **Aminosäuren-Reihenfolge in einer Fraktion von Bombyx-Seidenfibroin.** (Nature **178**, 861, 1956.)

Es gelang, die Reihenfolge der Aminosäuren in einem Bruchstück des Seidenfibroins aus Bomby mori aufzuklären, das bei der Einwirkung von Chymotrypsin auf die α-Carboxylgruppen der Thyrosinreste des Proteins in wäßrigen Lösungen ausfällt. Der Niederschlag enthält 62% des Gesamtstickstoffs und 58% des Gesamtgewichts an vorhandenem Seidenfibroin.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Korner, A. u. J. R. Debro (Dept. of Physiol. Chem., Univ. of California, School of Medicine, Berkeley, Cal., USA). **Löslichkeit von Serumalbumin in Alkohol nach Ausfällung durch Trichloressigsäure: eine einfache Methode zur Abtrennung von Albumin.** (Nature **178**, 1067, 1956.)

Es wurde festgestellt, daß Albumin nach der Ausfällung mit Trichloressigsäure sich in absolutem Alkohol, Aceton und Äther, ja selbst – wenn die Säure in genügender Konzentration vorliegt – im Fällungsmittel löst. Diese Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln setzt aber die Gegenwart von etwas Säure (Salz- oder Essigsäure) voraus. Nach Kochen der Lösung verschwindet die Löslichkeit in saurem Alkohol. Es wird darauf hingewiesen, daß sich hier eine bequeme Möglichkeit zur schnellen Abtrennung von Serumalbumin bietet, sowie zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Albumin in Proteingemischen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sterman, M. D. u. J. F. Foster (Dept. of Chem., Purdue Univ., Lafayette, Ind., USA). **Gestaltsänderungen in Rinderserumalbumin in Verbindung mit der Bindung von Wasserstoffionen und Harnstoff. I. Eigen(=intrinsic)-Viskosität und optische Drehung.** (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3652–3656, 1956.)

Durch Messung der Eigen(=intrinsic)-Viskosität und der optischen Drehung wurde das Verhalten von Serumalbumin in 2 m-Harnstofflösungen im p_H-Bereich zwischen 2,0 und 6,0 bei NaCl-Zusatz und ohne diesen untersucht. Die Extrapolation der Daten auf die Ionenstärke 0 ergibt eine monotone S-Kurve, wenn beide Meßreihen gegen den p_H-Wert aufgetragen werden. Die Viskositätsdaten sprechen für eine 20-fache Volumenvergrößerung bei p_H = 3,0 und Ionenstärke 0. Die Meßwerte für die optische Drehung sind von zwei Faktoren beeinflußt, nämlich der Anzahl der asymmetrischen Zentren im Molekül und der Molekülgestalt, und werden durch den Übergang von einer Konfiguration hoher Ordnung am isoionischen Punkt zu einer willkürlichen Struktur bei geringem p_H-Wert oder in Harnstofflösung gedeutet. Die Daten stehen nicht im Widerspruch zur Annahme einer reversiblen Ausdehnung oder Quellung des Moleküls, wobei das Molekül einige stabilisierende Elemente seiner nativen Integrität beibehält.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Foster, J. F. u. M. D. Sterman (Dept. of Chem., Purdue Univ., Lafayette, Ind., USA). **Gestaltsänderungen in Rinderserumalbumin in Verbindung mit der Bindung von Wasserstoffionen und Harnstoff. II. Titrationskurven für Wasserstoffionen.** (J. Amer. Chem. Soc. 3656–3660, 1956.)

Der Einfluß von Harnstoff (0-, 2-, 5- und 8-molar) und Ionenstärke (0,01, 0,02 und 0,10) auf die Säuretitrationskurve von Rinderserumalbumin wurde untersucht. Bei Harnstoffgegenwart wird die Bindung der Wasserstoffionen bei einem gegebenen p_H-Wert verstärkt und das Bindungsmaximum nimmt stark zu. Man vermutet, daß der primäre Effekt des Harnstoffs in einer Zunahme der Basizität der Carboxylat-Anionen besteht, wahrscheinlich durch Zerstörung oder Abschwächung der inneren Proteinstruktur; jedenfalls ist dies wahrscheinlicher als die Reduktion im Anteil der elektrostatischen freien Energie, die mit der Bindung der Wasserstoffionen verknüpft ist. Der Anstieg im Molekularvolumen bei Gegenwart von Harnstoff bei geringem p_H-Wert ist so in gewissem Sinne mehr eine Folge als die Ursache der verstärkten Bindung von Wasserstoffionen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Casassa, E. F. (Department of Chemistry, Univ. of Wisconsin, Madison, Wis., USA). **Die Umwandlung von Fibrinogen in Fibrin. XVIII. Untersuchung des Einflusses von Hexamethylenglykol auf die thermodynamischen Wechselwirkungen in Fibrinogen-Lösungen mit Hilfe der Lichtstreuung.** (J. Phys. Chem. **60**, 926–933, 1956.)

Rinderfibrinogen wurde bei p_H = 6,2 in phosphatgepufferten Natriumchloridlösungen der Ionenstärke 0,45 untersucht. Dabei traten bei Zusatz von 0,5 m-Hexamethylenglykol zum Lösungsmittel eine Reihe von Effekten auf, die bisher der Beobachtung entgingen. Der Molekulargewichtsanstieg um etwa 7% wird auf die Bindung (thermodynamisch verstanden) von Glycol oder anderen Lösungsmittelkomponenten an das Protein gedeutet; die Zunahme von Länge des Moleküls und des zweiten Virialkoeffizienten geht anscheinend auf die Quellung zurück. Der bei Glycolgegenwart gemessene Virialkoeffizient stimmt mit dem für undurchdringliche Moleküle der gleichen Größe wie des Fibrinogens überein. Bei p_H = 9,5 erfolgt in Glykokollpuffer sogar bei Abwesenheit von Thrombin dann eine reversible Fibrinogenaggregation, wenn man Hexamethylenglycol zugibt oder die Lösung verdünnt. Die bisher stillschweigend gemachte Voraussetzung, daß das spezifische Brechungsinkrement eines Proteins in wäßriger Lösung von Salzkonzentrationen und anderen Komponenten unabhängig sei, ist unkorrekt; es wird hier vermutet, daß kleine Änderungen des Inkrements bei Änderungen der Zusammensetzung des Lösungsmittels sich aus einer geeigneten Form der Mischungsregel von Gladstone und Dale ermitteln lassen, wenn keine genauen experimentellen Daten zur Verfügung stehen. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tinoco, I., Jr. u. P. A. Lyons (Sterling Chem. Lab., Yale Univ., New Haven, Conn., USA). **Diffusion von isoionischem, salzfreiem Rinderserumalbumin.** (J. Phys. Chem. **60**, 1342–1343, 1956.)

An wäßrigen Lösungen von isoionischem, salzfreiem Rinderserumalbumin wurden Diffusionsmessungen durchgeführt, wobei eine wesentlich andere Konzentrationsabhängigkeit festzustellen war, als sie normalerweise bei der Diffusion von

Proteinen in Salzlösungen gefunden wird. In salzfreien Lösungen stellt die diffundierende Proteinkomponente allerdings einen schwachen Elektrolyten dar, für den sich der Dissoziationsgrad mit der Konzentration ändert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kratky, O. (Inst. f. phys. Chem. d. Univ. Graz, Österreich). **Zur molekularen Morphologie des Seidenfibroins.** (Monatsh. f. Chem. **87**, 269–280, 1956.)

Im frischen nativen Seidengel konnten fadenförmige Teilchen nachgewiesen werden, die nach ihrer Massenbelegung innerhalb der Fehlergrenzen der α-Helix von Pauling, Corey und Branson entsprechen. In anderen Zonen des gleichen Präparates treten korpuskulare Teilchen auf, deren Hauptmenge ein Molekulargewicht von mindestens 290000 zeigt. Die Strukturänderung bei Tiefkühlung und Wiederauftauen, wie auch nach Eintrocknen von renaturiertem Seidengel, werden beschrieben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Press, E. M. und R. R. Porter (Natl. Inst. for Med. Res., Mill Hill, London, England). **Die Fraktionierung von Rinder-γ-Globulin durch Verteilungschromatographie.** (Biochem. J. **64**, 56 P, 1956.)

Während für menschliches γ-Globulin kein geeignetes System aufzufinden war, ließ sich Rinder-γ-Globulin durch Verteilungschromatographie fraktionieren. Die Phasen entstanden durch Mischung von 2120 g Phosphatpuffer (2,5 m, p_H = 9,0), 2672 g einer 10%igen wäßrigen Harnstofflösung und 548 g Diaethylcarbinol bei 6,0 ± 0,1°.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Srinivasan, R. und S. W. Benson (Chem. Dept., Univ. of Southern California, Los Angeles, Cal., USA). **Geschwindigkeitsuntersuchungen über die Wechselwirkung von BF_3 mit Rinderserumalbumin.** (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2405–2407, 1956.)

Zur Aufklärung des Adsorptionszustandes zwischen Gas und fester Substanz wurde eine kinetische Untersuchung der Wechselwirkung zwischen gasförmigem BF_3 und festem Rinderserumalbumin durchgeführt. Die Messungen wurden mit einer modifizierten McBain-Sorptionswaage bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen. Aus dem beobachteten Werte der Aktivierungsenergie, die einen maximalen Betrag von 3,5 kcal/Mol erreichte, und der Druckabhängigkeit der Wechselwirkung wird vermutet, daß der Prozeß durch die Diffusion bestimmt wird. Die adsorbierte Menge ist der Quadratwurzel der Zeit proportional. Versuchsreihen mit Mischungen aus Helium und BF_3, sowie Methan und BF_3, zur Aufklärung des Auftretens von Temperaturgradienten im System, bewiesen, daß solche Gradienten die Geschwindigkeit nicht merklich beeinflussen. Auf Grund der gewonnenen Daten wird die Wechselwirkung von BF_3 mit festen Proteinen erklärt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hermann, E. und K.-R. Eikenberg (Physiol. Chem. Inst. d. Univ. Göttingen). **Über die Einwirkung von ultraviolettem Licht auf Serum-Albumin** (Z. Naturforsch. **11b**, 625–632, 1956.)

Im Anschluß an frühere Arbeiten über die photochemische Hydrolyse von S-S-Gruppen und die Veränderung des molaren Extinktionskoeffizienten im Verlauf der UV-Denaturierung des Albumins wurde die Ausflockung am isoelektrischen Punkt untersucht. Die Quantenausbeute der Ausflockung, die als Reaktion erster Ordnung festgestellt wurde, entspricht in Betrag und Intensitätsabhängigkeit der Quantenausbeute für die photochemische Hydrolyse von S-S-Bindungen. Aus der Verschiebung des isoelektrischen Punktes zu höheren p_H-Werten, aus den Ergebnissen potentiometrischer Titrationskurven und der Änderung des p_H-Wertes der Lösung zu kleineren Beträgen hin wird geschlossen, daß bei der UV-Denaturierung eine Hydrolyse von Peptidbindungen auftritt. Die isoelektrische Ausflockung des UV-denaturierten Albumins wird darauf zurückgeführt, daß durch eine vermutliche Strukturumwandlung während der Denaturierung neue Bindungen geknüpft werden können, die eine Teilchenvergrößerung bewirken.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Miura, K.-I. und K. Suzuki (Inst. of Sci. and Techn., Univ. of Tokyo, Tokyo, Japan.) **Fraktionierung von Ribonukleinsäuren durch Elution aus einem Ionenaustauscher.** (Biochim. Biophys. Acta **22**, 565–569, 1956.)

Hefe-Ribonukleinsäure wird unter Verwendung eines Ionenaustauschers (Dowex 2 in Chloridform) fraktioniert. Durch schrittweise Konzentrationserhöhung des NaCl bis auf 5-molar wurde die Eluierung durchgeführt. Unter den so erhaltenen Fraktionen ergaben sich zwar Molekulargewichtsunterschiede, jedoch war die Nukleotidzusammensetzung in allen Fällen die gleiche.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kanngiesser, W. (Bayr. Landesanstalt f. Pflanzenschutz, München-Nymphenburg). **Papierelektrophoretische Untersuchung der löslichen Proteide grüner Blätter in der Nähe ihrer isoelektrischen Punkte.** (Naturwiss. **43**, 470–471, 1956.)

Die Umladung erfolgt mit den dialytisch konzentrierten Blattextrakten zwischen p_H 4,8 und 5,0. Am IEP der Hauptzone tritt eine Aufteilung in einige sonst nicht beobachtete Komponenten ein. Zwei im stark sauren Bereich gefundene kathodische Eiweiße mögen mit bestimmten bei freier Elektrophorese dargestellten antigenwirksamen Körpern erklärt werden können.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Täufel, K., G. Feldmann u. W. Panzer (Potsdam). **Pektingelierung und Dehydratation.** (Naturwiss. **43**, 374, 1956.) (3/8 S.)

Gelbildung hoch-veresterter Pektinstoffe setzt eine stufenweise partielle Dehydratation voraus: Abbau der äußeren Solvathülle durch Säure, der primären Hydrathüllen durch Mono- bzw. Polyhydroxyverbindungen. Dabei kommt den gequollenen Pektinmakromolekeln eine besondere Bedeutung zu. Die Pektingelierung mit Saccharose zeigt bei Molaritäten zwischen 1,5 und 1,9 ein Maximum. Dementsprechend wird im gleichen Konzentrationsbereich die Quellung der Kartoffelstärke ziemlich verhindert, wie hier an Aufnahmen gezeigt wird. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Edelhoch, H. (Dept. of Pathology and Oncology, Univ. of Kansas, Kansas City, USA). **Der Einfluß von Harnstoff-Analogen und Metallen auf die Geschwindigkeit der Denaturierung von Pepsin.** (Biochim. Biophys. Acta **22**, 401–402, 1956.)

Im p_H-Bereich, in dem Pepsin in einer denaturierbaren Form vorliegt (∼ 6), genügen relativ geringe Konzentrationen von Harnstoff, Thioharn-

stoff und Guanidinchlorid zur Vergrößerung der Denaturierungsgeschwindigkeit. Die merkliche Erhöhung der Inaktivierungsgeschwindigkeit durch spezifische Mittel bestätigt die Abhängigkeit der nativen Struktur des Pepsins von carboxylgebundenen Wasserstoffbindungen. Die relative Wirksamkeit solcher Metalle läuft parallel der Reihenfolge ihrer Affinitätskonstanten gegenüber Carboxylgruppen. Andere Metalle, wie Hg^{++}, Ag^{++}, Mn^{++}, Co^{++}, Mg^{++}, Ni^{++} und Fe^{++}, besitzen viel geringeren oder gar keinen Einfluß bei vergleichbarer Konzentration. Letztere Gruppe besitzt viel geringere Affinitätskonstante (soweit bekannt) für Carboxylgruppen, obwohl manche starke Bindung zu Amino-, Imino- oder Sulfhydrylgruppen zeigen. Auf dieser Grundlage läßt sich die Beteiligung letzterer Gruppen an den „kritischen" ausschließen, die mit der Pepsinstabilität direkt in Beziehung stehen. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wolff, G. H. und S. Fallab (Inst. f. anorg. Chem. d. Univ. Basel, Schweiz). **Zur Bedeutung der Metallkomplexbildung in der Biochemie. Über das Komplexbildungsvermögen einer Ovalbuminfraktion.** (Helv. Chim. Acta **39**, 999–1002, 1956.)

An Metall-Proteinkomplexen wurden Austauschreaktionen untersucht. Dabei wurde eine Albuminfraktion aufgefunden, deren Affinität zu Fe^{2+} größer als zu Cu^{2+} ist.

E. Ühlein (Frankfutr a. M.)

Hodes, M. E. und E. Chargaff (Cell. Chem. Lab., Dept. of Biochem., College of Physicians and Surgeons, Columbia Univ., New York, USA). **Die Apurinsäuren aus Desoxyribonukleinsäurefraktionen.** (Biochim. Biophys. Acta, **22**, 348–360, 1956.)

Aus DNS aus menschlicher Milz und Kälberthymus wurde Apurinsäure gewonnen, die hinsichtlich ihrer Zusammensetzung eine ziemliche Ähnlichkeit mit ihren zugehörigen Stammnukleinsäuren zeigte. Die Verteilung von 5-Methylcytosin in der Apurinsäure von fraktionierter und unfraktionierter DNS wurde bestimmt. Das Verhalten der verschiedenen Apurinsäuren gegen Alkali wurde untersucht. Die Beweise für die Anordnung der Purin- und Pyrimidin-Nukleotide in DNS werden diskutiert. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Akabori, S., K. Okawa und M. Sato (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Osaka Univ., Osaka, Japan). **Einführung von Seitenketten in an fester Oberfläche dispergiertes Polyglycin.** (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 608–611, 1956.)

An einer Kaolinitoberfläche verteiltes Polyglycin wurde durch Polykondensation von N-Carboxylanhydrid der Glykokollester an Kaolinit hergestellt. Es wird angenommen, daß ein Teil der auf Kaolinit verteilten Glycylreste leicht in Seryl- oder Threonylreste durch Kondensation mit Formaldehyd oder Acetaldehyd umgewandelt wurde. Die Kondensation trat nicht nur an endständigen, sondern auch an nicht-endständigen Glycinresten ein.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Graßmann, W., K. Hannig, H. Endres und A. Riedel (Max-Planck-Inst. f. Eiweiß- u. Lederforschung, Regensburg). **I. Mitt.: Aminosäurensequenzen des Kollagens. Zur Bildungsweise des Prolins und Hydroxyprolins.** (Z. physiol. Chem. **306**, 123–131, 1956.)

Aus den mit kristallisiertem Trypsin aus Prokollagen gewonnenen Abbaugemischen wurden eine Reihe z. T. langkettige einheitliche Peptide isoliert. Für ein aus 42–44 Aminosäuren bestehendes Peptid, von dem rund $^1/_3$ aller Aminosäuren auf Prolin und Hydroxyprolin entfällt, ließ sich zeigen, daß sowohl dem carboxylendständigen, wie auch dem aminoendständigen Teil der Kette keine der beiden Aminosäuren angehört. Zusammen mit Glycin und einigen anderen Aminosäuren sind sie in dem noch nicht aufgeklärten Mittelstück der Kette enthalten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Robbins, J. (Natl. Inst. of Arthritis and Metabolic Diseases, Public Health Serv., Dep. of Health, Educ., and Welfare, Bethesda, Md., USA.) **Gegenstrom-Zonenelektrophorese. Eine Methode zur Bestimmung der Thyroxin-Bindungsfähigkeit von Serum-Protein.** (Arch. Biochem. Biophys. **63**, 461 bis 469, 1956.)

Eine abgewandelte Methode der Zonenelektrophorese auf Filtrierpapier wird beschrieben, das die Trennung eines Gemisches gestattet, wobei die Komponente mit der geringeren elektrophoretischen Beweglichkeit nicht auf der gleichen Bahn wie die schnellere wandern muß. Bei der Anwendung dieses Gegenstromverfahrens zur Untersuchung der Thyroxin-Bindung durch menschliche Serumproteine fällt die Schwierigkeit weg, die durch das albumingebundene Thyroxin in den Globulinräumen bei der gewöhnlichen Zonenelektrophorese auftritt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Chargaff, E., D. Elson und H. T. Shigeara (Cell. Chem. Lab., Dept. of Biochem., Coll. of Physicians and Surgeons, Columbia Univ., New York, USA). **Die stöchiometrische Beziehung zwischen Aminosäuren- und Nukleotidresten in einem Ribonukleoprotein.** (Nature **178**, 682–684, 1956.)

Bei der Untersuchung von Pentosenukleoproteinen aus Rattenleber konnte eine verhältnismäßig schnelle und einfache Reinigungsmethode entwickelt werden; ferner wurde eine stöchiometrische Beziehung zwischen den Aminosäuren und Nukleotiden in konjugierten Proteinen festgestellt. Bei den untersuchten Nukleoproteinpräparaten ergab sich ein Verhältnis von 2 Aminosäureresten pro Nukleotidrest. Dieses änderte sich nicht bei der Behandlung mit verschiedenen Fällungsmitteln oder solubilisierenden Agenzien. Dadurch erfährt die Vermutung eine Stütze, daß sämtliches Protein an die Nukleinsäure gebunden ist, wenn auch nicht in gleicher Weise. Die hier diskutierte stöchiometrische Beziehung steht nicht im Widerspruch zu früher publizierten analytischen Befunden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Zittle, Ch. A. (Eastern Reg. Res. Lab., Philadelphia, Penn., USA). **Löslichkeits-Transformation bei α-Lactalbumin.** (Arch. Biochem. Biophys. **64**, 144–155, 1956.)

Die Fähigkeit von α-Lactalbumin in zwei Formen aufzutreten, die sich in der Löslichkeit unterscheiden, scheint von der Bindung der Anionen abzuhängen. Diese beiden Formen lassen sich in der Ultrazentrifuge nicht trennen, und auch bei der Elektrophorese bei einer Ionenstärke von 0,1 erweist sich das Protein als homogen. Eine Verschiebung des isoelektrischen Punktes, die durch Fällung und Titration festgestellt wurde, von $p_H = 4{,}8$ in salzfreien auf $p_H = 3{,}6$ in 0,5 m NaCl-Lösungen läßt vermuten, daß das Chloridanion (und wahr-

scheinlich auch andere Anionen) stark von α-Lactalbumin gebunden werden. Die Bindung der Anionen gibt Anlaß zur Vermutung, daß der Löslichkeitsübergang auf eine schwache Änderung in der phys. Konfiguration – bewirkt durch die Anionenbindung – zurückzuführen ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Resnik, R. A. und A. R. Wolff (Natl. Inst. of Neurological Diseases and Blindness, Natl. Inst. of Health, Bethesda, Md., USA). **Die Reaktion von Alloxan mit Glutathion und Protein.** (Arch. Biochem. Biophys. **64**, 33–50, 1956.)

Die Bildung der Verbindung 305 (so genannt, weil dieses Produkt ein UV-Absorptionsspektrum mit einem Maximum bei der Wellenlänge 305 mμ aufweist) durch die Reaktion von Alloxan mit GSH wurde untersucht. Dabei war eine direkte Beziehung zwischen der Gegenwart einer Carbonylgruppe in Stellung 5 und der Reaktion mit GSH festzustellen. Die Struktur der Verbindung 305 wird diskutiert. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Baker, R. F. (Gates and Crellin Labs. of Chem., California Inst. of Technol., Pasadena, Cal. und Dept. of Med. Microbiol., School of Med., Univ. of Southern California, Los Angeles, Cal., USA). **Feinstruktur von Tabakmosaik-Virus.** (Nature **178**, 636 bis 637, 1956.)

Tabakmosaikvirus wurde elektronenmikroskopisch untersucht, wobei Thorium bei Winkeln von nahezu 0° (auf das Substrat bezogen) auf die Präparate aufgedampft wurde. Stäbchen, die senkrecht zum einfallenden Strahl lagen, ergaben normale Bilder, wogegen Thoriumanhäufungen auf der zugewandten Seite auftraten. Lagen die Stäbchen jedoch parallel zur Einfallrichtung des Elektronenstrahls, so war eine periodische Dichtevariation längs der Achse zu beobachten. Die Sichtbarkeit der Streifen nahm ab, je mehr die Lage der Stäbchen sich der senkrechten Richtung näherte. Sie war weiterhin sehr empfindlich gegenüber dem Aufdampfungswinkel und verschwand ganz, wenn dieser größer als 5° war. Hinsichtlich der Dichteschwankungen konnte eine Periodizität von 136 Å festgestellt werden

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Commoner, B., J. A. Lippincott, G. B. Shearer, E. E. Richman und J.-H. Wu (Henry Shaw School of Botany, Washington Univ., St. Louis, Miss., USA). **Rekonstitution der Komponenten des Tabakmosaik-Virus.** (Nature **178**, 767–771, 1956.)

Es werden einige Experimente beschrieben, die den Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und biologischer Aktivität der aus dem Protein des Tabakmosaikvirus und Nukleinsäure künstlich wiedergewonnenen Nukleoproteine zum Gegenstand haben. Es ließ sich feststellen, daß die Manipulationen bei der Isolierung des TMV-Proteins und der Nukleinsäure, sowie beim Wiederherstellungsprozeß die genetische Zuständigkeit der einzelnen Viruskomponenten verändern. Die Virus-Nukleinsäure, die wenigstens z. T. für die genetische Spezifität des Virus verantwortlich ist, vermag die Prozeduren der Isolierung ohne Aktivitätsverlust zu überstehen. Der Wiederherstellungsprozeß, der heterogenes Nukleoprotein liefert, ist gegenüber solchen Prozeduren anfällig, die die Spezifität der Protein/Nukleinsäure-Wechselwirkung verstärken. Berücksichtigt man dies und fraktioniert in geeigneter Weise, so läßt sich solches Nukleoprotein neu aufbauen, das eine Eigeninfektivität besitzt, die der des natürlichen TMV entspricht. Es scheint so, als würde die physikalische und genetische Integrität der Virus-Nukleinsäure während des Extraktionsprozesses unterbrochen, denn das rekonstituierte Nukleoprotein scheint in manchen Fällen vom ursprünglichen Virus genetisch abzuweichen. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hill, T. L. (Naval Med. Res. Inst., Bethesda, Md., USA). **Quellung von Proteinmolekülen in Lösung. II.** (J. Phys. Chem. **60**, 1593–1594, 1956.)

Es wurde untersucht, inwieweit die Quellung von Proteinen in Lösung (1) von der Ausdehnung der flexiblen, verzweigten Polypeptidkette abhängt und (2) von der Spaltung einiger Verzweigungen in der Netzstruktur. Solche Modellvorstellungen vertragen sich qualitativ ebensogut mit den experimentellen Tatsachen wie die Vorstellung von einer α-β-Transformation.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Helders, F. E., J. D. Ferry, H. Markovitz und L. J. Zapas (Dept. of Chem., Univ. of Wisconsin, Madison, Wis., u. Mellon Inst. of Ind. Res., Pittsburgh, Pa., USA). **Dynamische mechanische Eigenschaften konzentrierter Lösungen von Desoxyribonukleat.** (J. Phys. Chem. **60**, 1575–1578, 1956.)

Im Konzentrationsbereich von 0,38 bis $18{,}3 \cdot 10^{-3}$ g/cm³ und bei Temperaturen zwischen 5 und 35° wurden die dynamischen mechanischen Eigenschaften salzfreier wäßriger Lösungen von Natriumdesoxyribonukleat durch die Methode der Wellenausbreitung und des Torsionspendels untersucht. Die Form des Relaxationsspektrums war ziemlich ähnlich desjenigen von hochmolekularem Polyisobutylen oder Zellulosetributyrat in einem höheren Konzentrationsintervall, mit der Ausnahme, daß das Wertniveau ziemlich niedrig lag. Es wird geschlossen, daß die viskoelastischen Eigenschaften mit intramolekularen Konfigurationsänderungen zusammenhängen, wie es auch bei den mehr bekannten flexiblen Polymeren der Fall ist, und daß solche Bewegungen die Kupplung mit benachbarten Molekülen bewirken, jedoch in einer etwas anderen Weise, als dies bei anderen Polymeren beobachtet wurde.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Helders, F. E. und J. D. Ferry (Dept. of Chem. Univ. of Wisconsin, Madison, Wis., USA). **Nicht-Newtonsches Fließen in konzentrierten Lösungen von Natrium-Desoxyribonukleat.** (J. Phys. Chem. **60**, 1536–1542, 1956.)

Im Konzentrationsbereich von 0,19 bis $18{,}3 \cdot 10^{-3}$ g/cm³ wurden die nicht-Newtonischen Viskositäten salzfreier wäßriger Lösungen von Natriumdesoxyribonukleat durch Kapillar- und Kugelfall-Viskosimeter bestimmt. Als Molekulargewichtswert ergab sich $5{,}8 \cdot 10^6$, als Gyrationsradius 2170 Å. Die scheinbare Aktivitätsenergie für das Fließen wurde aus den Messungen bei 5 und 25° berechnet und stieg linear mit der Konzentration bis auf einen Wert von 8,6 kcal bei $18{,}3 \cdot 10^{-3}$ g/cm³ an. Weiter wurde auch die Abhängigkeit der scheinbaren Viskosität vom Scherungsgrad bei einer Reihe von Konzentrationen ermittelt. Die Ergebnisse werden anhand der Theorie von Bueche diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rohrlich, M. (Berlin). **Diazotierung und Kupplung der Proteine.** (Chem. Ztg. **80**, 847–850, 1956.)

Es wurde der Nachweis geführt, daß sich bei Umsetzung Tyrosin enthaltender Proteine, wie Wolle oder Seide, mit salpetriger Säure eine Diazoniumverbindung des Tyrosins bildet, die sich mit β-Naphthol zu einem Azo-Farbstoff kuppeln läßt. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Aoki, K. und J. F. Foster (Dept. of Chem., Purdue Univ., Lafayette, Ind., USA). **Demonstration der Isomerisation von Rinderserumalbumin bei niedrigem p_H-Wert auf elektrophoretischem Wege.** (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3538–3539, 1956.)

Bei der Elektrophorese von Rinderserumalbumin im p_H-Intervall von 4,6 bis 3,5 konnten zwei Fraktionen unterschieden werden. Es ließ sich zeigen, daß diese Heterogenität in der Hauptsache auf einen p_H-abhängigen Übergang von der normalen Form des Proteins in eine schneller wandernde, die wahrscheinlich stärker geladen ist, zurückgeht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lindley, H. (Biochem. Unit. Wool Text. Res. Lab., Commonwealth Scient. and Ind. Res. Organization, 343 Roy. Parade, Parkville, N. 2, Victoria, Australien). **Ein neues synthetisches Substrat für Trypsin und seine Anwendung auf die Bestimmung der Aminosäuresequenzen in Proteinen.** (Nature **178**, 647–648, 1956.)

Die Wirkung von Trypsin auf das Polymere von S-(β-Aminoäthyl-)cystein wurde untersucht. Die Seitenkette dieser Aminosäure besitzt nämlich starke Ähnlichkeit mit der des Lysins, wobei eine CH_2-Gruppe lediglich durch Schwefel ersetzt ist. S-(β-Aminoäthyl-)cystein ähnelt Lysin so stark in seinem papierchromatographischen Verhalten, daß ihre Trennung auf diesem Wege nicht gelang. Die Thiolgruppen von reduzierter Wolle reagierten quantitativ mit β-Bromäthylamin. Das Hydrolysat solcher Wolle lieferte ein Papierchromatogramm, das vermuten läßt, daß die Cysteinreste dabei in S-Aminoäthylcystein umgewandelt wurden. Es scheint so möglich, daß Peptidbindungen, an denen Cystin- oder Cysteinreste beteiligt sind, in Proteinen spezifisch durch Trypsin gespaltet werden, wenn eine Umwandlung in S-Aminoäthylcystein durchgeführt wurde.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Peticolas, W. L. und I. M. Klotz (Chemical Laboratory of Northwestern University, Evanston, Ill., USA). **Strukturelle Spezifität bei der Wechselwirkung zwischen einigen organischen Ionen und Serum-Albumin.** (J. Am. Chem. Soc. **78**, 5257 bis 5262, 1956.)

Spektrophotometrische Untersuchungen sind eine empfindliche Methode zum Nachweis sterischer Effekte, weil sie Wechselwirkungen zwischen bestimmten Lagen des Proteinmoleküls und spezifischen Gruppen des gebundenen Moleküls erkennen lassen. Der aus früheren Beobachtungen gezogene Schluß, daß die Unterschiede bei der Wechselwirkung zwischen Serum-Albumin und Azoverbindungen mit einem Substituenten (Carboxylgruppe) in Position 1, 2 oder 3 auf den Abstand $(CH_3)N$- zum Substituenten zurückzuführen seien, konnte bestätigt werden durch Untersuchungen mit Molekülen, bei welchen Seitenketten verschiedener Länge und Starrheit zwischen Ring und Carboxylgruppe eingeschoben waren.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Townend, R. und S. N. Timasheff (Eastern Reg. Res. Lab., Eastern Utilization Res. Branch, Agricult. Res. Serv., US-Dep. of Agricult., Philadelphia, Penn., USA). **Die p_H-Abhängigkeit der Assoziation von β-Lactoglobulin.** (Arch. Biochem. Biophys. **63**, 482–484, 1956.)

β-Lactoglobulin wurde in der Ultrazentrifuge eingehend bei variierendem p_H-Wert, ferner in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration seiner Lösungen untersucht. Aus den Meßdaten geht hervor, daß reversible Assoziation auftritt. 2 Komponenten wurden beobachtet, von denen die schwerere wahrscheinlich ein dimeres Produkt darstellt. Interessant ist die Feststellung, daß diese Assoziation in einem p_H-Bereich auftritt, in dem β-Lactoglobulin positive Ladung trägt, während im isoelektrischen Gebiet (p_H = 5,1–5,3) das Protein vollständig in monomerer Form vorliegt. Die Ergebnisse werden hinsichtlich ihrer Bedeutung für die Struktur dieses Proteins diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Buzzell, A., D. Trkula und M. A. Lauffer (Department of Biophysics, University of Pittsburgh, Pittsburgh, Penn., USA). **Untersuchung von Tabakmosaikvirus mit Röntgenstrahlen.** (Arch. Biochem. Biophys. **63**, 470–476, 1956.)

Wird mit einer Dosis, die etwa genügt, um $^1/_{12}$ des wasserfreien Teilchenvolumens vollständig zu erfassen, TMV der Einwirkung von Röntgenstrahlen ausgesetzt, so beträgt seine restliche Aktivität noch 37%. Es ließ sich bestätigen, daß die Röntgenstrahleninaktivierung des Virus eine „alles-oder-nichts"-Reaktion darstellt. Die Vermutung, daß die Nukleinsäure das Ziel der Strahleneinwirkung sei, wird einer eingehenden Diskussion unterzogen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Deutsch, H. F. und J. I. Morton (Dep. of Physiol. Chem., Univ. of Wisconsin Madison, Wis., USA). **Immunochemische Eigenschaften von erhitztem Ovomucoid.** (Arch. Biochem. Biophys. **64**, 19–25, 1956.)

Durch Erhitzung auf 100° verliert Ovomucoid seine Fähigkeit, mit spezifischem Antikörper auszufallen. Die erhitzte Substanz blockiert die Immunreaktion des nativen Proteins. Die Zugabe von Komplement zu einem System, in dem erhitztes Ovomucoid und Antikörper vorliegen, führt zur Niederschlagsbildung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Jirgensons, B. (The University of Texas M. D. Anderson Hospital and Tumor Institute, Department of Biochemistry, Houston, Texas, USA). **Qualitative Unterschiede bei verschiedenen Präparaten von menschlichem Serumalbumin.** (Makrom. Chemie **21**, 179–192, 1956.)

Die Möglichkeit wird diskutiert, daß qualitative Unterschiede beim menschlichen Serumalbumin in verschiedenen Individuen bestehen. Nach Erörterung des Einflusses der Verunreinigungen und der möglichen kleinen Unterschiede bei der Fraktionierung und Behandlung der Proben wird die Schlußfolgerung gezogen, daß die experimentell belegten Unterschiede im Drehungsvermögen und in der Viskosität bei den verschiedenen Präparaten – unter anderem zwischen normalem Serumalbumin und Serumalbumin von Krebspatienten – nur auf Unterschiede der Albuminmoleküle selbst zurückgeführt werden können. Die Veröffentlichung weiterer experimenteller Belege des Autors wird angekündigt. G. Reske (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Hahn, W., W. Müller u. R. V. Webber (Staatl. Forschungsinstitut für makromolekulare Chemie, Freiburg i. Br.). **Untersuchungen an Polystyrolen verschiedener Herstellung.** (Makromol. Chemie **21**, 131–168, 1956.)

Es wird ein Überblick über die Literatur gegeben, in der die Frage behandelt wird, ob verschieden hergestellte Polystyrole strukturelle Unterschiede aufweisen. Befriedigende Ergebnisse über das viskosimetrische Verhalten der Polystyrole sind bis jetzt jedoch nicht erhalten worden. Die Verf. führten deshalb Bestimmungen der Molekulargewichte und Untersuchungen des Viskositätsverhaltens von rein thermisch hergestellten Polystyrolen durch, wobei die Polymerisationstemperaturen 0–132° und die Umsätze 1–65% betrugen. Die erhaltenen fraktionierten Polystyrole folgen im Molekulargewichtsbereich von 5.10^4 bis 1.10^6, unabhängig von der Polymerisationstemperatur, einheitlich der bekannten Beziehung $[\eta] = K \cdot M^a$ (1). K und a haben dabei praktisch dieselben Werte wie radikalisch oder ionisch initiierte Produkte. Der Beziehung 1 folgen auch die durch Abbau von thermischen Polymerisaten mit S_2Cl_2 im UV-Licht erhaltenen Polystyrole. Der Abbau durch S_2Cl_2 verläuft ohne strukturelle Veränderungen der Polystyrole und wird durch einen Radikalmechanismus erklärt. A. Giller (Wiesbaden)

Scanlan, J. (The Brit. Rubber Prod. Res. Ass., Welwyn Garden City, Herts, England). **Molekulargewichtsverteilungs-Funktionen bei „Zufalls"-Reaktionen von Polymeren.** (Trans. Far. Soc. **52**, 1286–1291, 1956.)

Mit Hilfe generalisierender Funktionen wird eine Theorie der Molekulargewichtsverteilung bei Polymerisationsreaktionen entwickelt, die spezielle Anwendungen für verschiedenartige Fälle, z. B. Kettenverzweigung, Vernetzung, zuläßt.
J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Hicks, J. A. (Explos. Res. Developm. Est., Waltham Abbey Essex, England). **Die Polymerisation von Methyl-Methacrylat in Gegenwart eines Salpetrigsäure-Esters.** (Trans. Far. Soc. **52**, 1526 bis 1533, 1956.)

Äthylenglykol-Dinitrat zerfällt in Radikale (Aktivierungsenergie 39700 kcal), die Methylmethacrylat zur Polymerisation anregen. Die Reaktion wurde dilatometrisch verfolgt und Vergleiche mit üblichen Initiatoren angestellt.
J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Swarski, T. (Lodz, Inst. of. Technology, Dept. Phys. Chem.). **Untersuchungen der Kinetik der Poly-Veresterung von Polyäthylenterephtalat.** (Chemia, z. 4, 40–65, (1956.)

Die Kinetik der 2. Stufe der Veresterung von Terephtalsäure Dimethylester wurde untersucht und gefunden, daß die Reaktion von der 3. Ordnung ist. Temperatur- und Druckabhängigkeit werden diskutiert. J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Szwark, M. (Chem. Dept., State Univ. of New York, Coll. of Forestry, Syracuse 10, N.Y., USA). **„Lebende" Polymere.** (Nature **178**, 1168–1169, 1956.)

Als „lebende" Polymere werden solche bezeichnet, bei deren Bildung keine Endstufe eintritt und die somit für eine unbestimmte Zeitdauer regelrecht „leben". Sie wachsen nicht unbestimmt, und ihre Molekulargewichte überschreiten nicht beliebige Grenzen, ihre „Nahrung" bildet die monomere Einheit. Es gelang, solche Modellsysteme durch anionische Polymerisation in nicht-sauren Lösungsmitteln, wie z. B. Tetrahydrofuran mit Styrol als monomerer Einheit, herzustellen. Hierbei wurde die Polymerisation durch das intensiv grüne komplexe Naphthalinanion mit Natrium als Kation ausgelöst. Wasser und Sauerstoff wirken hierbei als „tötende" Agenzien, da sie ein „lebendes" Ende der Polymerketten in ein nicht mehr reaktionsfähiges „totes" umzuwandeln vermögen. Durch die Ausnützung „lebender" Polymerer konnte eine neue Herstellungsmethode für Block-Polymere entwickelt werden. Fügt man nämlich nach Beendigung des ersten Polymerisationsprozesses ein zweites Monomer zu dem noch „lebenden" Produkt aus der ersten Baueinheit hinzu, so entstehen Block-Polymere des Typus AA ... ABB ... BAA ... A. Wurde beispielsweise eine Polymerisation in Styrollösung eingeleitet und dann Isopren nach beendeter Reaktion zugegeben und dadurch weitere Polymerisation verursacht, so erhielt man nach der „Abtötung" mit Wasser ein Polymerisat, das weder Polystyrol noch Polyisopren enthielt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kurtz, J., A. Berger u. E. Katchalski (Weizmann Inst. of Sci., Rehovot, Israel). **Mutarotation von Poly-l-Prolin.** (Nature **118**, 1066 bis 1067, 1956.)

Die optische Drehung einer Lösung von Poly-l-Prolin hängt von der Herstellungsart von Präparat und Lösung ab. In Pyridin/Wasser-Mischungen tritt Mutarotation auf, deren Geschwindigkeit mit steigendem Wassergehalt im Medium ansteigt. Auch in Eisessiglösung war Mutarotation festzustellen, wenn das Präparat durch Polymerisation in Dioxan mit Triäthylamin als Auslöser gewonnen worden war. Die Änderung in der optischen Drehung wird auf eine solche der räumlichen Konfiguration des Makromoleküls zurückgeführt, welche möglicherweise mit einer cis-trans-Transformation an der Amidbindung zusammenhängt. Das in Pyridinlösung hergestellte Poly-l-Prolin liegt wahrscheinlich in einer instabilen Form vor, die unter dem Einfluß von Ameisen-, Essigsäure oder Wasser in die stabile übergeht, als welche eine Helixkonfiguration angesehen wird.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wolfrom, M. L., J. H. Frazer, L. P. Kuhn, E. E. Dickey, S. M. Olin, R. S. Bower, J. D. Murdock, A. Chaney und E. Carpenter (Department of Chemistry of the Ohio State University and Ballistic Research Laboratories of Aberdeen Proving Ground, Maryland). **Die Verfolgung des thermischen Abbaus von Nitrozellulose.** (J. Am. Chem. Soc. **78**, 4695–4704, 1956.)

Es wird die thermische Zersetzung von Cellulosenitrat im Bereich niedriger Drucke untersucht (zwischen 0 und 700 mm Hg) und die Reaktionsprodukte isoliert und quantitativ (in Abhängigkeit vom Druck) bestimmt.

Im Bereich 2–3 mm Hg wird als Reaktionsprodukt farblose feste nitrierte Oxycellulose mit niedrigem Polymerisationsgrad gefunden, während bei 30 mm Hg ein Maximum der Ausbeute an flüssigen Reaktionsprodukten besteht: Wasser, Ameisensäure, Formaldehyd, Glyoxal, Oxydationsprodukten des Glycerinaldehyds, Essigsäure und Cyan

wasserstoff (für die Entstehung der beiden letzten wird das Lösungsmittel verantwortlich gemacht); Die Hauptprodukte Ameisensäure, Formaldehyd und Glyoxal haben ihr Ausbeutemaximum unterhalb 60 mm Hg; die Ausbeute an diesen ist um so höher, je niedriger der Stickstoffgehalt des Cellulosenitrats ist. A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Elliott, A., W. E. Hanby u. B. R. Malcolm (Res. Lab., Courtaulds Ltd., Lower Cookham Road, Maidenhead, Berks, England). **Optische Drehung der α-Helix in synthetischen Polypeptiden.** (Nature **178**, 1170, 1956.)

Es konnte experimentell durch Variation des gegenseitigen Anteiles von d- und l-Aminosäureresten in Polyleucin gezeigt werden, daß ein Drehsinn der Helix in der Lösung für ein gegebenes Antipodenpaar bedeutend stabiler als der andere ist. Im Verein mit der Berechnung von Fitts und Kirkwood, nach der die optische Drehung für eine Rechts-Helix positiv sein müßte, bestätigten die Versuchsergebnisse, daß L-Polypeptide Rechts-Helices bilden. Die aufgezeigte Möglichkeit, daß die optische Drehung eines α-Polypeptides als Summe der Beiträge aus dem Helixkern und den asymmetrischen Zentren aufzufassen sei, kann für Proteine, wie z. B. Seide, von Bedeutung sein.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lowenstein, J. M. (Dept. of Biochem., Univ. of Oxford, England). **Die Herstellung von mit ^{32}P markierten Adenosin-Polyphosphaten.** (J. Biol. Chem. **65**, 197–203, 1957.)

Die Reaktion von Orthophosphat mit Adenosin-5-mono-, di- und triphosphat bei Gegenwart von NN′-Dicyclohexylcarbodiimid wurde zur Herstellung von markierten Adenosinpolyphosphaten verwendet. Auf diese Weise gewonnenes Diphosphat ist lediglich an der endständigen Phosphatgruppe markiert. Adenosin-tri- und -tetraphosphat sind an der gleichen, dazu aber noch in geringem Maße auch an einer anderen Phosphatgruppe durch das P-Isotop gekennzeichnet. Durch die hier angewandte Methode läßt sich trägerfreies markiertes Orthophosphat unverdünnt mit nicht-markiertem verwenden. Ein verbessertes Verfahren zur Gewinnung von NN′-Dicyclohexylcarbodiimid wird beschrieben. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bevington, J. C. u. D. E. Eaves (Chem.Dept., Univ., Birmingham 15, England). **Verwendung von bestrahlten Polymeren als Polymerisationsauslöser.** (Nature **178**, 1112–1113, 1956.)

Aus Polymerisationsversuchen mit Polystyrol, Polyacrylnitril, Terylen und Nylon, die der Einwirkung von γ-Strahlen aus einer ^{60}Co-Quelle ausgesetzt waren, werden folgende Schlußfolgerungen über die Wirkungsweise bestrahlter Polymerer als Polymerisationsauslöser gezogen: Freie Radikale wirken an oder in der unmittelbaren Nähe der Oberfläche der bestrahlten Substanz als Polymerisationszentren, und die Polymerenketten wachsen dann von der Oberfläche der bestrahlten Substanz aus.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Williams, J. L. R., J. v. d. Berghe, W. J. Dulmage und K. R. Dunham (Research Laboratories Eastman Kodak Comp. Rochester 4, New York). **Kristallisierbares Polystyrol.** (J. Am. Chem. Soc. **78**, 1260, 1956.)

Alfin-katalysiertes Polystyrol mit mittlerem Molekulargewicht ist – im Gegensatz zu den Feststellungen von Natta – im Anfallzustand vollkommen amorph. Beim Erhitzen in aliphatischen Kohlenwasserstoffen wird es teilweise kristallin. Lösliche Anteile des Polymeren brauchen dabei nicht entfernt zu werden. Die Hitzebehandlung in Lösungsmitteln schafft nur das notwendige Kristallisationsmedium, in dem das Polymere aufquillt und das die erforderliche Energie liefern kann. A. Giller (Wiesbaden)

Throssell, J. J., S. P. Sood, M. Szwarc und V. Stannett (Chemistry Department, State University of New York College of Forestry, Syracuse, New York). **Die sofortige Polymerisation von Styrol durch Trifluoressigsäure.** (J. Am. Chem. Soc. **78**, 1122, 1956.)

Styrol polymerisiert sofort und fast quantitativ, wenn es in einen Überschuß von Trifluoressigsäure eingeleitet wird. Gibt man umgekehrt kleine Mengen Trifluoressigsäure in Styrol, so wird nur ein niedrigmolekulares Additionsprodukt gebildet. Für die hier vorliegende Carbeniumionen-Polymerisation werden einige grundsätzliche Gesichtspunkte erörtert und 2 verschiedene Abbruchmechanismen in Betracht gezogen.

$$-CH_2 \cdot \underset{\displaystyle x}{CH^+}, A^- \rightarrow -CH : \underset{\displaystyle x}{CH} + HA \qquad [1]$$

$$-CH_2 \cdot \underset{\displaystyle x}{CH^+}, A^- \rightarrow -CH_2 \cdot \underset{\displaystyle x}{CH} \cdot A \qquad [2]$$

Der Abbruch nach 1 findet statt bei Polymerisationen, die durch Komplexe wie $BF_3 \cdot CH_3 \cdot COOH$ ausgelöst werden, in denen das Carbeniumion mit dem Gegenion keine kovalente Bindung eingehen kann.

Nach 2 wird die durch HCl oder $CH_3 \cdot COOH$ initiierte Polymerisation beendet. Es entstehen kovalente Bindungen. Die Eigenschaften der Moleküle in Lösung sind wesentlich von der Solvatationshülle abhängig. So ist Trifluoressigsäure in Trifluoressigsäureumgebung ein ausgezeichneter Protonendonator und bildet stabile Anionen. In Kohlenwasserstoffumgebung ist sie nur ein schwacher Protonendonator und bildet nur wenig stabile Anionen. A. Giller (Wiesbaden)

Hahn, W. u. A. Fischer (Staatl. Forschungsinstitut für makromolekulare Chemie, Freiburg i. Br.). **Die Initiierung der Polymerisation durch polyfunktionelle makromolekulare N-Nitroso-N-acetylarylamine und Diazoamino-Verbindungen.** (Makromol. Chem. **21**, 77–105, 1956.)

Polyfunktionelle makromolekulare N-Nitroso-N-acetylarylamine und Diazoaminoverbindungen, deren Herstellung beschrieben wird, ergeben bei Verwendung als Initiatoren zur Polymerisation von Methacrylsäuremethylester vernetzte Produkte. Die Bildung der vernetzten Produkte wird mit der kettenabbrechenden Wirkung der bei der Keimbildung entstehenden Polyradikale erklärt.

Bei Einsatz von polyfunktionellen N-Nitroso-N-acetylarylaminen als Initiatoren bei der Polymerisation von Acrylnitril werden Acrylnitril-Pfropfpolymere gebildet, die ein wesentlich anderes Lösungs- und Quellungsverhalten zeigen als Polyacrylnitril. Polyfunktionelle Diazoaminoverbindungen als Initiatoren liefern fast ausschließlich vernetzte Polymerisate.
A. Giller (Wiesbaden)

Morton, M., J. A. Cala u. I. Piirma (Institute of Rubber Research, Univ. of Akron, Akron 4, Ohio). **Die Vernetzungsreaktion. I. Kettenübertragung bei Styrol mit Thiol, Alkohol und Nitril.** (J. Am. Chem. Soc. **78**, 5394–5398, 1956.)

2-Methyl-2-propanthiol, 2-Methylpropionitril, 2-Propanol und 2-Methyl-2-propanol wurden auf ihre Wirksamkeit als Kettenüberträger bei der Blockpolymerisation von Styrol geprüft. Die Absolutwerte der Übertragungsgeschwindigkeits-Konstanten dieser Verbindungen wurden gemessen.

Messungen des Isotopeneffektes mit Deuterium ergaben, daß sich vom tertiären Alkohol der Hydroxyl-Wasserstoff und vom sekundären Alkohol der tertiäre Wasserstoff an der Kettenübertragung beteiligen. Die Verf. halten es für wenig wahrscheinlich, daß die Verzweigungsreaktion merklich vom Typ des verwendeten Initiators abhängt.

A. Giller (Wiesbaden)

Hahn, W. u. L. Metzinger (Staatl. Forschungsinstitut für makromolekulare Chemie, Freiburg i. Br.). **Organosiliciumperoxyde als Initiatoren.** (Makromol. Chem. **21**, 113–120, 1956.)

Aus 2 Mol Trimethylchlorsilan und 1 Mol Wasserstoffsuperoxyd entsteht unter geeigneten Bedingungen Hexamethyl-disylperoxyd. Tert.-Butyltrimethylsilylperoxyd entsteht in gleicher Weise aus Trichlormethylsilan und tert.-Butylperoxyd. Die Peroxyde werden als farblose destillierbare Flüssigkeiten erhalten, deren Konstanten mitgeteilt werden. Bei Anwendung der entsprechenden Molverhältnisse kann auch das thermisch sehr unbeständige Trimethylsilylhydroperoxyd erhalten werden.

Das Disilylperoxyd und das Silylperoxyd zeigen eine ähnliche thermische Beständigkeit wie Di-tert.-Butylperoxyd. Das Disilylperoxyd wirkt jedoch stärker oxydierend. Beide Peroxyde initiieren die Polymerisation von Vinylverbindungen. Hexamethyl-disylylperoxyd beschleunigt die Polymerisation von Methacrylsäureester bei 70°C etwa genauso stark wie Di-tert.-Butylperoxyd.

A. Giller (Wiesbaden)

Hahn, W. u. A. Fischer (Staatl. Forschungsinstitut für makromolekulare Chemie, Freiburg i. Br.). **Über die Initiierung der Polymerisation mit cyclischen Peroxyden.** (Makromol. Chem. **21**, 106 bis 112, 1956.)

Cyclische Peroxyde wie Phthalylcycloperoxyd, 3, 3, 6, 6, -Tetramethyl-1, 2-dioxacyclohexan und 3, 3, 5, 5-Tetramethyl-1, 2-dioxacyclopentan initiieren die Polymerisation von Methacrylsäuremethylester nur schwach. Bei der Redoxpolymerisation lösen sie eine den einfachen Peroxyden vergleichbare Initiatorwirkung aus. Diese Ergebnisse schließen aus, daß die cyclischen Peroxyde initiierende Biradikale bilden können.

A. Giller (Wiesbaden)

Hahn, W. u. F. Grafmüller (Staatl. Forschungsinstitut für makromolekulare Chemie, Freiburg, Br.). **Über die Chlorierung von Polyvinylacetat und von Polymethacrylsäuremethylester.** (Makromol. Chemie **21**, 121–130, 1956.)

Polyvinylacetat und Polymethylacrylsäuremethylester werden durch Chlorierung bei Tageslicht sehr stark abgebaut. Besonders stark ist der Abbau bei Polymethacrylsäuremethylester. Er führt bei Chlorierung bis zu fast 6 Cl-Atomen pro Grundmolekül zu Oligomeren mit einem mittleren Polymerisationsgrad von 1,88. Die Spaltung der Kohlenstoffbindungen der Hauptkette wird durch Disproportionierungsreaktionen der bei der Photochlorierung intermediär entstehenden Radikale erklärt. Es wird darauf hingewiesen, daß Vinylpolymere wie Polyisobutylen, Polymethacrylsäuremethylester, Polystyrol u. a., die durch Chlorierung abgebaut werden, auch durch Benzoxyradikale, Krackung oder γ-Strahlen depolymerisiert werden können. Der Abbau der Polymeren findet um so leichter statt, je niedriger die Polymerisationswärme ist.

A. Giller (Wiesbaden)

Schulz, R. C., H. Fauth u. W. Kern (Organisch-chemisches Institut der Universität Mainz). **Polymere Acroleine, IV. Mitt. Herstellung, Eigenschaften und Molgewichte von Acetalen polymerer Acroleine.** (Makromol. Chemie **21**, 227–235, 1956.)

Polyacroleine können in Gegenwart saurer Katalysatoren acetalisiert werden. Die resultierenden Acetale sind im Gegensatz zu den Polyacroleinen in organischen Medien löslich. Durch Säuren lassen sie sich wieder in ihre Komponenten spalten. Mittels UR-Spektren konnte das Vorliegen der Acetalgruppierung nachgewiesen werden. Durch viskosimetrische und osmotische Messungen wird gezeigt, daß diese Acetale und somit auch die Polyacroleine makromolekular sind.

A. Giller (Wiesbaden)

Schmoll, K. und E. Jenckel (Institut für Theoretische Hüttenkunde und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen). **Über den Dampfdruck von Polystyrol-Lösungen in Toluol und Cyclohexan im ganzen Konzentrationsbereich.** (Z. Elektrochem. **60**, 756–765, 1956.)

Dampfdruckmessungen an konzentrierten Lösungen von Polystyrol (bis zu 80 Grundmolprozent) in Toluol, Äthylacetat und Cyclohexan bei Temperaturen zwischen 25 und 55°C werden beschrieben. Die Apparaturen zur Herstellung der Lösungen und zur Messung des Dampfdruckes nach der statischen Methode sind angegeben. In umfangreichen Tabellen werden die Meßergebnisse und die daraus ermittelten Aktivitäten des Lösungsmittels mitgeteilt. Dabei zeigt sich, daß im Falle des Toluols die Aktivität temperaturunabhängig ist; es liegt eine athermische Lösung vor. Desgleichen scheint auch der Dampfdruck von Äthylacetat über einer Lösung von Polystyrol in Äthylacetat von der Temperatur unabhängig zu sein; es wurden in diesem Falle jedoch nur Konzentrationen bis zu 50 Grundmolprozent untersucht. Im Falle des Cyclohexans wird hingegen eine Temperaturabhängigkeit der Aktivität des Lösungsmittels in der Polystyrollösung gefunden; es liegt eine irreguläre Lösung vor. Aus der Aktivität der Cyclohexanlösung wird eine maximale endotherme Lösungswärme von 190 cal je Grundmolmischung bei einer Konzentration von 68 Grundmolprozent Polystyrol errechnet.

Formeln zur Beschreibung der Aktivität athermischer und irregulärer Lösungen werden angegeben und diskutiert.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Jenckel, E., K. Schmoll und G. Butenuth (Inst. f. Theoretische Hüttenkunde und Physikalische Chemie der Techn. Hochschule Aachen). **Über die Aktivität der Lösungen aus Polystyrol und Cyclohexan, bestimmt aus der Entmischungskurve.** (Z. Elektrochem. **60**, 766–769, 1956.)

Die Entmischungskurve des Systems Polystyrol-Cyclohexan wird nach einem refraktometrischen Verfahren bestimmt. Das Verhalten einer irregulären Lösung kann durch die von Tompa angegebene Formel beschrieben werden. Aus der experimentellen Entmischungskurve werden die Wechselwirkungskonstanten berechnet, und es kann gezeigt werden, daß die Aktivitäten der Lösungen bis zu Konzentrationen von 40% Polymerem nach der Gleichung von Tompa mit zwei Konstanten dargestellt werden können. Bei höheren Konzentrationen muß eine weitere Konstante berücksichtigt werden. – Der kritische Lösungspunkt wird eingehend erörtert.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Yuki, H., S. Sakakibara und H. Tani (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Osaka Univ., Osaka, Japan). **Synthetische amphotere Polypeptide. I. Synthesen und einige Eigenschaften von linearen amphoteren Polypeptiden.** (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 654–660, 1956.)

Die Synthese von 2 linearen hochmolekularen amphoteren Polypeptiden wird beschrieben. Die p_H-Abhängigkeit ihrer Viskosität und ihrer optischen Drehung wurde gemessen. Einige dieser Eigenschaften ähnelten denen von Vinylpolyampholyten und manchen Proteinen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Yuki, H., S. Sakakibara, T. Taki und H. Tani (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Osaka Univ., Osaka, Japan). **Synthetische amphotere Polypeptide. II. Synthese und einige Eigenschaften eines reversibel kontrahierbaren Polypeptides.** (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 664–669, 1956.)

Kopoly — 26:26:1 (L-Glutaminsäure, L-Lysin, DL-Cystin) wurde synthetisiert. Ein Streifen aus dieser Substanz kontrahierte reversibel am I. P. und wurde in saurem und alkalischem Medium gestreckt. Gemessen wurde die Elongation in Abhängigkeit von Belastung, Temperatur und Medium.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Breitenbach, J. W. (I. Chem. Lab. d. Univ. Wien, Österreich). **Molekulargewichte niedrigmolekularer Polystyrole aus Streulichtmessungen.** (Monatsh. f. Chem. **87**, 369–371, 1956.)

Über Streulichtmessungen an sehr niedrigmolekularen Polystyrolen, die einen analytisch bestimmten Endgruppengehalt haben, sowie an einem Styrol-Chloranil-Copolymeren wird berichtet. Die makromolekulare Struktur der Styrol-Chloranil-Copolymeren konnte auf diesem Wege bestätigt werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bobleter, O. (Phys.-chem. Inst. d. Univ. Innsbruck, Österreich). **Beitrag zum Mechanismus der Äthylenoxydpolymerisation an Phenol.** (Monatsh. f. Chem. **87**, 483–490, 1956.)

Durch Absorption des unverbrauchten Äthylenoxydes wurde der Umsatz der Äthylenoxydpolymerisation an das Kopfmolekül Phenol gemessen. Ferner wurden Meßreihen mit Dimethylanilin als Katalysator durchgeführt. Für die verwendeten Konzentrationsbereiche kann $d(Phenol)/dt = D\text{-}(Äthylenoxyd)/dt = K\ (Katalysator)$ als Reaktionsgleichung angegeben werden. Für 60°C liegen die Geschwindigkeitskonstanten bei ca. 0,2 Min. und die Aktivierungsenergie der Bruttoreaktion beträgt 16 Kal.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Jenckel, E. und H. Rinkens (Instit. f. physik. Chem. d. Techn. Hochsch. Aachen). **Über das Ausbleiben der sphärolithischen Kristallisation in verzweigten Polymeren.** (Naturwiss. **43**, 535–536, 1956.)

Der unverzweigte Polyester aus Adipinsäure mit Glykol ist doppelbrechend, der verzweigte mit Trimethylolpropan isotrop, also nicht sphärolithisch. Sphärolithe sind höhere Einheiten aus kristallinen und amorphen Bereichen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wiloth, F. und W. Dietrich (Forschungsinstitut der „Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A. G." Werk Obernburg). **Über den Mechanismus und die Kinetik der ε-Caprolactam-Polymerisation in Gegenwart von Wasser.** (Makromol. Chemie **21**, 50–58, 1956.)

Bei 220°C wird der Wasserdampfdruck des Systems Poly-ε-Caprolactam-Wasser gemessen. Ist das Verhältnis von Volumen der Schmelze zum Dampfraumvolumen 3:1, so befinden sich höchstens 3% des eingewogenen Wassers im Dampfraum. Die Wassereinwaagen können dabei 0,01 bis 10 Mole Wasser pro Mol Lactam betragen. Auch wenn der Dampfraum genau so groß ist wie das Volumen der Schmelze, befindet sich die Hauptmenge des Wassers in der Schmelze.

Es wird eine kontinuierliche Kompensations-Meßanordnung beschrieben, die zur Messung des Dampfdruckes von Polymerisationsansätzen niedrigen Wassergehaltes (0,01–0,08 Mole H_2O pro Mol Lactam) geeignet ist. Für höhere Wassergehalte wird ein Druckmittler mit Teflonfolie verwendet.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Borries, B. v., J. Johann, J. Huppertz, G. Langner, F. Lent, W. Scheffels. **Die Entwicklung regelbarer permanentmagnetischer Elektronenlinsen hoher Brechkraft und eines mit ihnen ausgerüsteten Elektronenmikroskopes neuer Bauart** (Forschungsbericht des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen).

Bericht über die Neuentwicklung eines kleineren Elektronenmikroskops, das speziell für den täglichen Gebrauch geeignet ist. Das Gerät verwendet magnetostatische Elektrolinsen und ist für etwa 20000fache Vergrößerung gedacht, wobei eine erhebliche Verringerung des technischen Aufwandes erreicht werden konnte. Rückstrahl- und Beugungsaufnahmen sind möglich.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Tryhorn, F. G. u. A. S. Curry (Home Office Forensic Sci. Lab., Haddon Lodge, 32 Rutland Drive, Harrogate, England). **Eine Apparatur zur Elution und Konzentrierung von Chromatogrammflecken.** (Nature **178**, 1180, 1956.)

Eine geeignete Vorrichtung zur Elution und Konzentration von Fraktionsflecken auf Papierchromatogrammen wird beschrieben. Sie besteht aus einem in einer Ebene zweimal rechtwinklig nach oben gebogenem Kapillarrohr, das an den beiden offenen Enden jeweils in ein offenes kleines Kölbchen ausläuft. In das eine Kölbchen wird das ausgeschnittene Papierfeld mit der abgetrennten Fraktion gegeben, worauf man aus einer Bürette kontinuierlich ein geeignetes Lösungsmittel zutropfen läßt. Über das offene Ende des zweiten

Kolbens wird aus einem Fön ein warmer Luftstrom geblasen, der die Verdunstung des Lösungsmittels fördert, mit der gleichen Geschwindigkeit, wie auf der anderen Seite neues Lösungsmittel zutropft. So erfolgt im linken Kölbchen eine Konzentration der eluierten Substanz.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Akobjanoff, L. (Inst. of Eng. Res., Univ. of California, Berkeley 4, Cal., USA). **Kapillarfilter mit bekannter und einstellbarer Porengröße.** (Nature **178**, 1041–1043, 1956.)

Durch dichte Packung paralleler Fäden aus synthetischen Fasern und Umhüllung der Bündel mit einem Schlauch, der in eine Presse eingespannt ist, lassen sich Kapillarfilter mit sehr kleiner, aber exakt definierter Porengröße herstellen. Auf die geeigneten Materialien, Handhabung und Leistungsfähigkeit solcher Filter wird näher eingegangen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Janeschitz-Kriegl, H. (Central Laboratorium T.N.O., Delft, Niederlande). **Zur Vermeidung von thermischen Effekten bei der Messung der Strömungsdoppelbrechung.** (Physica **22**, 1197–1214, 1956.)

Es wird eine Methode angegeben, die zur Vermeidung des von Björnstahl (Z. Physik **119**, 245, 1942) beschriebenen Störeffektes bei der Messung der Strömungsdoppelbrechung führt. Temperaturmaximum und Lichtablenkung können durch die Anwendung eines langsamen Konvektionsstromes parallel zur Zylinderachse fast völlig vermieden werden. Hierfür ist die Verwendung von Glaszylindern Voraussetzung, da als Folge der großen Wärmeleitfähigkeit von Metallzylindern der Einfluß einer langsamen Konvektionsströmung nicht zur Geltung kommen könnte.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Buma, T. J. (Natuurkundig Laboratorium der Rijs-Universiteit Groningen, Niederlande). **Automatische Kompensierung von Schwankungen der Lampen-Intensität, anwendbar für registrierende Photometer.** (Physica **22**, 1215–1218, 1956.)

Ein einfacher Verstärker wird beschrieben, der sich zur Verstärkung des Signals eines Sekundärelektronenvervielfachers bei optischen Messungen eignet und der gleichzeitig die Helligkeitsschwankungen der Lichtquelle kompensiert. Schwankungen der Lampenintensität bis zu 50% werden dadurch ausgeschaltet.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Boman, H. G. und L. E. Westlund (Inst. of Biochem., Univ. of Uppsala, Schweden). **Protein-Chromatographie auf einem Anionen-Austauscher.** (Arch. Biochem. Biophys. **64**, 217–239, 1956.)

Die Methodik der Proteinchromatographie auf Anionenaustauscher DOWEX 2 wird beschrieben. Gründlich untersucht wurde die schrittweise Eluierung von menschlichem Serumalbumin. Eine Verdrängungsmethode wurde zur Trennung der alkalischen und sauren Phosphatasen in menschlichem Krebs-Serum angewandt. Die Isolierung von γ-Globulin direkt aus dem menschlichen Blutserum wurde durchgeführt und das chromatographisch gereinigte Protein in der Ultrazentrifuge und durch Papierelektrophorese untersucht. Die für einige Enzyme erreichten Reinheitsgrade und angenäherten Daten für die Eluierung von 19 Proteinen werden angegeben. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Glaubert, A. M. (Strangeways Res. Lab., Cambridge, England). **Ein neues Einbettungsmedium für die Elektronenmikroskopie.** (Nature **178**, 803, 1956.)

Eine Reihe von Epoxy-Harzen, die unter dem Namen „Araldit" auf dem Markt sind, wurden hinsichtlich der Eignung als Einbettungsmedium geprüft. Durch Zugabe eines Härters und eines Weichmachers in entsprechenden Mischungsverhältnissen gelingt damit die Herstellung eines Einbettungsmediums mit den für die Elektronenmikroskopie erforderlichen Eigenschaften. Etwas unterschiedliche Kombinationen wurden für die einzelnen Präparatarten gefunden; eine solche Kombination wird näher beschrieben.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Keck, K. (Dept. of Zoology, Univ. of Wisconsin, Madison, Wis., USA). **Ein Ultramikro-Verfahren zur Bestimmung von Desoxypentose-Nukleinsäure.** (Arch. Biochem. Biophys. **63**, 446–451, 1956.)

Eine Modifikation der Methode von Dische (Biochem. Z. **204**, 431, 1952) wird beschrieben, die durch die Reaktion von DNS mit Indol die Bestimmung von 0,1–1 μg DNS gestattet. Die Spezifität dieser Methode ließ sich soweit verstärken, daß Arabinose nicht mehr stört.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Moore, D. H. (Dept. of Microbiol., Coll. of Physicians and Surgeons, Columbia Univ., New York, USA). **Die elektrophoretische Reproduzierbarkeit von komplexen elektrophoretischen Messungen.** (Biochim. Biophys. Acta **22**, 141–150, 1956.)

Die Reproduzierbarkeit quantitativer elektrophoretischer Messungen bei Verwendung zweier verschiedener optischer Methoden wurde verglichen. Bei der Interferometermethode war die Streuung der Meßergebnisse bedeutend geringer als bei der Standard-Schlieren-Methode. Die größere Empfindlichkeit des Interferometer-Systems durch die direkte Messung der Brechungsindizes erlaubt besser als die Integration der Gradienten verläßliche Messungen bei geringeren Serumkonzentrationen. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Greber, W. (Hydrierwerk, Zeitz). **Beitrag zur Bestimmung des Makroporenradius poröser Systeme.** (J. prakt. Chem. **275**, 162–177, 1956.)

Über die Gesetzmäßigkeiten der laminaren und molekularen Strömung werden die Möglichkeiten zur Berechnung des Porenradius aus der Strömungsgeraden diskutiert. Messungen mittlerer Porenradien Jenaer Glasfritten werden mit Literaturwerten verglichen, und die Diffusionsmessung wird als brauchbare Untersuchungsmethode zur Ermittlung des mittleren Porenradius herausgestellt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Dandliker, W. B. und J. Kraut (Dept. of Biochem., Univ. of Washington, Seattle, Wash., USA). **Eine Zentrifugen-Lichtstreuungszelle zur Ultrareinigung von Flüssigkeiten.** (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2380–2384, 1956.)

Eine zweckmäßige Küvettenform für Lichtstreuungsapparaturen wird beschrieben. Es handelt sich um ein Glasgefäß zur Aufnahme der Lösungen, das gleichzeitig als Streuzelle und Zentrifugenbecher Verwendung finden kann. Somit wird eine der hauptsächlichen experimentellen Schwierigkeiten der analytischen Ausnützung der Lichtstreuung von Lösungen ausgeschaltet: Die Reini-

gung der Lösung ist nämlich direkt in der Meßküvette ohne Umgießen möglich. Durch die besondere Form des Glaskörpers (Volumen 6 cm³) tritt zusätzlich bis herab zu 26° – zum einfallenden Strahl gerechnet – nur ein Minimum an sog. „falschem Streulicht" auf. Es stellte sich heraus, daß durch die vorgeschlagene Küvettenart ein Reinheitsgrad der Lösungen erreicht werden kann, wie er selbst starke Zentrifugierung oder Filtration durch Bakteriennutschen nicht möglich ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Porath, J. (Inst. of Biochem., Univ. of Uppsala, Schweden). **Methodische Untersuchung der Zonenelektrophorese in vertikalen Säulen. I. Fraktionierung von niedrigmolekularen Substanzen in Zellulosepulver-Säulen, ausprobiert an Aminosäuren und verwandten Verbindungen.** (Biochim. Biophys. Acta **22**, 151–175, 1956.)

Eine Apparatur zur Zonenelektrophorese in Säulen wird beschrieben. Arbeitsvorschriften für die Beschickung und die Benützung der Säulen werden angegeben. Als Beispiel wurde das Verhalten von einigen niedrigmolekularen Verbindungen in Zellulosesäulen unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Weiter werden Adsorption, Ausbreitung der Zonen und Temperaturanstieg innerhalb der Säulen mit verschiedenen Durchmessern als Funktion des Durchmessers geprüft. Die Zonenelektrophorese in Zellulosesäulen eignet sich zur Fraktionierung von Gemischen aus Aminosäuren oder analogen Verbindungen, sowie von Pflanzenextrakten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schwartz, M. (Laboratoire de Biologie physicochimique de la Faculté des Sciences, Institut de Biologie physicochimique, Paris, Frankreich). **Die Pheophytin- und Pheophorbid-Aktinometer und ihre Anwendung zur Messung der Strahlenenergie.** (Biochem. Biophys. Acta **22**, 175–182, 1956.)

Das Pheophytin- und das Pheophorbid-Aktinometer werden untersucht. Die Quantenausbeute Φ ist zwischen 644 und 436 mμ unabhängig von der Wellenlänge. Φ betrug 0,74 $\pm$ 0,04, wenn sie als Funktion der absorbierten Photonen und des verbrauchten Sauerstoffs gemessen wurde. Das Aktinometer läßt sich leicht zur Absolutmessung des weißen Lichtes einsetzen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Moore, D. H. und K. Opperman (Dept. of Microbiol., College of Physicians and Surgeons, Columbia Univ., New York, u. Perkin-Elmer Corp., Norwalk, Conn., USA). **Die Anwendung einer kombinierten optischen Methode aus Interferometrie und Phasenplatten-Verfahren auf die Elektrophorese.** (Biochim. Biophys. Acta **22**, 136–141, 1956.)

Es wird eine Kombination aus einem umgebauten Rayleigh-Interferometer und einem modifizierten optischen System nach Thouvert, das die Phasenplatte nach Wolter verwendet, für die Anwendung bei der Elektophorese beschrieben. Die Kombination liefert Kurven, die gleichzeitig die Brechungsindizes und die in der Elektrophoresenzelle auftretenden Gradienten der Brechungsindizes zeigen. Diese Art von Diagrammen erleichtert die exakte Bestimmung der Grenzen und die Messung ihrer Größe. Letztere Messung läßt sich entweder durch Auszählung der Interferenzstreifen oder Ermittlung ihrer Verschiebung durchführen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

McDonald, H. J., E. W. Bermes jr. u. H. G. Shepherd jr. (Dept. of Biochemistry, Stretch School of Medicine, Loyola Univ., Chicago 12, Ill., USA). **Papierchromatographie in einem zentrifugalen Felde** (Naturwiss. **44**, 9–10, 1957.)

Die Apparatur besteht hauptsächlich aus der motor-angetriebenen Horizontalscheibe für das Papier und einer darüber angebrachten Mikropipette für die austropfenden Versuchslösungen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

b) Analyse

Giri, K. V. (Dept. of Biochemistry, Indian Inst. of Science, Bangalore 3, Indien). **Demonstration der Mikroheterogenität der Blutserumproteine durch Zweistufen-Agarelektrophorese.** (Naturwiss. **43**, 448–449, 1956.)

Wegen schlechter Adsorption der Serumproteine an Papier im sauren Bereiche wird die Elektrophorese in 1% Agargel durchgeführt (4 Std., 200 V, 9 mA).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Ling, N. R. (Central Pathology Lab., Manor Hospital, Bath, England). **Eine einfache Methode zur Untersuchung von Peptiden, die Cystin und/oder Cystein enthalten.** (Nature **178**, 1054–1055, 1956.)

Die Labilität der schwefelhaltigen Peptide erschwert ihre Identifikation in Geweben und Körpersäften. Deshalb wurde eine einfche Methode entwickelt, die die Tatsache ausnützt, daß Cystein und Cystin durch einen Kationenaustauscher abzutrennen sind, Cysteinsäure dagegen nicht. Als Beispiel wird die Analyse von Blut beschrieben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rautenburg, H. W. (Instit. f. Med. u. Biol. d. Dtsch. Akad. d. Wiss. Berlin, Berlin-Buch, Arbeitsbereich Biochemie). **Über den Einfluß des SO_4'' bei der Papierchromatographie von Histidin und Lysin.** (Naturwiss. **44**, 35, 1957.)

Durch Zusatz von Na_2SO_4 oder H_2SO_4 kann bei Histidin und dem Lösungsmittelgemisch Butanol-Eisessig-Wasser eine Aufteilung der R_f-Bande in zwei Banden mit Erniedrigung des R_f-Wertes eintreten; andere Ionen und andere Lösungsgemische scheinen wirkungslos zu sein. Von 14 untersuchten Aminosäuren verhält sich nur Lysin ähnlich.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Majumdar, A. K. u. M. M. Chrakrabartty (Jadaopur Univ., Calcutta 32, Indien). **Elektro-Chromatographie bei der Trennung anorganischer Ionen. Trennung von Edelmetallen.** (Naturwiss. **44**, 9, 1957.)

Ein Tropfen der vier Metalle enthaltenden Mischung von Lösungen der Edelmetallionen genügt, um mit 0,1 *n* Elektrolytlösungen auf 1 cm breiten Papierstreifen bei einer Spannung von 150 V in 5 Std. die Trennung herbeizuführen. Viele der bisherigen Befunde sind tabelliert.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Menke, K. H. (Instit. f. Tierzucht der Univ. Bonn). **Zur qualitativen Vorbestimmung der Aminosäuren im Eluat nach säulenchromatographischer Trennung.** (Naturwiss. **44**, 10–11, 1957.)

Aus jeder der vielen Fraktionen wird eine durch Kapillarkraft gehaltene Menge entnommen und zu einer Tüpfelanalyse auf vorweg eingeteiltes Papier gebracht, das abgetrocknete Blatt mit dem üb-

lichen Ninhydrinreagens besprüht und kurz bei 105° getrocknet. Dem Tüpfelchromatogramm folgt die Vollanalyse desselben Gemisches. (Ausnahme: Bestimmungen im Prolin- und Oxyprolingebiet).
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Pöhm, M. u. R. Weiser (Forschungsabt. d. Pharmazeut.-chem. Fabrik A. v. Waldheim, Wien). **Über den papierchromatischen Nachweis von Desoxyzuckern.** (Naturwiss. **43**, 582, 1956.)

Das trockene Chromatogramm wird mit 1% Borsäurelösung in 90% Methanol (darin 1% HCl) besprüht und in Trockenschrank 1–3 min. auf 100 bis 105° erhitzt; Nachweis der Desoxyzucker als graublaue Flecke, die in gefiltertem UV purpurn fluoreszieren. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Denucé, J. M. und H. Zuber (Laboratorium voor Zoologie der Univ. Gent, Niederlande u. Chem. Inst. d. Univ. Heidelberg). **Über die Trennung der freien Aminosäuren aus Seidenspinner-Blut mittels der Hochspannungs-Papierelektrophorese.** (Z. Naturforsch. **11b**, 381–383, 1956.)

Glykokoll, Alanin, Serin, Cystin, Histidin, Arginin, Lysin und Glutaminat konnten als freie Aminosäuren im Blute der Seidenraupe durch Hochspannungspapierelektrophorese nachgewiesen werden. Peptide als mögliche Vorstufe von Proteinen der Spinndüse (Fibroin und Sericin) wurden im Blut der Seidenraupe nicht aufgefunden.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Zinke, A., R. Ott, E. Leggewie, A. Hassanein und G. Zankl (Inst. f. Org. u. Pharm. Chem. d. Univ. Graz, Österreich). **Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen. XXVII. Mitteilung: Versuche mit p-Hydroxy-benzoesäureester-dialkoholen.** (Monatsh. f. Chem. **87**, 552 bis 559, 1956.)

Mono- und Di-hydroxymethylverbindungen von p-Hydroxybenzoesäureestern wurden dargestellt, in die entsprechenden Chlor- und Phenylaminmethyl-Derivate verwandelt, ihr Verhalten bei der Härtung studiert, die Harze zur Harnsäure verseift und Wiederveresterbarkeit gezeigt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Luetic, P. und I. Brihta (Institut za Industijska Istraživanja, Zagreb, Jugoslawien). **Beobachtungen über die Löslichkeit von Polyvinylchlorid in einigen von Furfural abgeleiteten Lösungsmitteln.** (Croat. Chem. Acta **28**, 125–127, 1956.)

Die Löslichkeit von Polyvinylchlorid in verschiedenen vom Furfural abgeleiteten Lösungsmitteln und die Viskosität der Lösungen wurden bestimmt. Die Löslichkeit sank dann auf sehr geringe Werte, sobald Doppelbindungen in der Struktur der Lösungsmittel auftraten. Es ergab sich lineare Abhängigkeit des Logarithmus der Viskosität von der Konzentration.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hutschneker, K. und H. Deuel (Agrikulturchemisches Inst. der Eidgenössischen Techn. Hochsch., Zürich, Schweiz). **Ionengleichgewichte an Kationenaustauschern verschiedener Austauschkapazität.** (Helv. Chim. Acta **39**, 1038–1045, 1956.)

An löslichen Polystyrolsulfon- und Polyacrylsäuren mit verschiedenen Austauschkapazitäten wurden Gleichgewichtsmessungen durchgeführt. Mit Hilfe der Dialysenmethode wurde der Austausch von Li^+, Na^+, Ca^{++}, Ba^{++} und H^+ gegenüber NH_4^+ gemessen. Die Ergebnisse sind analog den an verzweigten Austauscherharzen gewonnenen. Die Selektivität für das selektiv adsorbierte Ion steigt mit zunehmender Austauscherkapazität.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Adachi, S. (Lab. of Animal Products Technol., Fac. of Agricult., Tohoku Univ., Kita Roku Bancho Sendai, Japan). **Spaltung von N-glykosidischer Bindung in Peptid-ε-lysyl-N-glykosiden durch Ionenaustauscher.** (Nature **178**, 1055–1056, 1956.)

Die von Finan und O'Colla (Chem. Indust. 1387, **1955**) beschriebene Methode zum schrittweisen Abbau der glykosidischen Bindung in Disaccharid-Osazonen durch den Kationenaustauscher „Zeo-Karb 215" bei Raumtemperatur wurde auf die selektive Spaltung der N-glykosidischen Bindung in ε-Lysyl-N-Glykosid ohne Zersetzung der Zuckerkomponenten erweitert. Das Prinzip dieses Verfahrens beruht auf der Beobachtung, daß der Anionenaustauscher „Amberlite IRA-410" die N-glykosidische Bindung in Peptid-ε-lysyl-N-Glykosiden, Lactosid und Lactulosid, abgetrennt aus den Trypsin-Hydrolysaten von Milchprodukten, zu hydrolysieren vermochte. Unter diesen Bedingungen blieb nämlich das Disaccharid unverändert. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Keller, A. (Imperial Chemical Industries Limited, Dyestuffs Division, Manchester 9, England). **Studien über Orientierungserscheinungen bei der Kristallisation von Polymeren.** (J. Polymer Sci. **21**, 363–379, 1956.)

Untersucht werden die Orientierungserscheinungen, die bei der Bildung von Fasern aus Nylon, Perlon, Polyäthylen und Terylen auftreten. Der Vorgang der Faserbildung wird in zwei Abschnitte geteilt, 1. das Ausstoßen aus der Spinndüse und 2. das Verstrecken der Faser. Beim Ausstoßen erfolgt eine senkrechte Orientierung der Kristallite, die zwei Strukturen entsprechen kann, einer Reihenstruktur von teilweise ausgebildeten Sphäroliten entlang der Fließlinie und einer Struktur, bei der die kristallinen faserartigen Einheiten nur in der Ausstoßrichtung wachsen (sog. Schneckenformen). Diese Strukturen treten mehr oder weniger stark bei allen untersuchten Polymeren auf. Beim Strecken erfolgt anfangs ebenfalls eine senkrechte Orientierung, die einer starken elastischen Verzerrung der Sphärolite entspricht.

Spezielle Relaxationsvorgänge bei Polyamiden und kristallographische Besonderheiten von Terylen werden eingehend diskutiert.
W. Krull (Berlin-Dahlem)

Greenspan, F. P. und R. J. Gall (Becco Chemical Division, Food Machinery and Chemical Corp., Buffalo, New York). **Epoxyfettsäureester-Weichmacher. Herstellung und Eigenschaften.** (J. Am. Oil Chem. Soc. **33**, 391–394, 1956.)

Epoxyfettsäureester-Weichmacher werden entweder durch Einwirkung von Persäuren, insbesondere Peroxyessigsäure auf mono- oder polyungesättigte Fettsäureester oder durch eine in situ Epoxydierungsreaktion nach dem Becco-Prozeß hergestellt. Bei dem Becco-Verfahren werden der Fettsäureester und Essigsäure in einem bestimmten Molverhältnis gemischt und in Gegenwart eines

stark sauren Katalysators mit H_2O_2 versetzt und auf 60–65°C erwärmt.

Epoxygruppen enthaltende Fettsäureester-Weichmacher eignen sich besonders für P.V.C., sie fangen frei werdenden Chlorwasserstoff ab und wirken stabilisierend.

Die vorteilhafte Wirkung einiger Epoxyfettsäureester und einiger neu entwickelter epoxydierter acetylierter Monoglyceride mit ausgezeichneter Weichmacherwirkung wird dargestellt.

A. Giller (Wiesbaden)

Gumlich, W. (Chemische Werke Hüls). **Copolymerisate aus Butadien und Vinylpyridin.** (Kautschuk und Gummi **9**, WT 205–206, 1956.)

Vinylpyridin, dessen Eigenschaften als Homo- und Mischpolymerisat mit anderen Vinylverbindungen kurz gestreift werden, ist schon in den 30er Jahren bei der I.G. Farbenindustrie mit Butadien mischpolymerisiert worden und ergab eine hervorragend verarbeitbare Kautschuk-Type. Durch die Kriegsereignisse wurden die Arbeiten unterbrochen und konnten erst nach der Aufhebung des Bunaverbotes fortgesetzt werden. Inzwischen sind neue Verfahren zur Herstellung von Vinylpyridinen bekannt geworden, nach denen aus Ammoniak und Paraldehyd α-Methyl-β'-Äthylpyridin und daraus die entsprechende Vinylverbindung erhalten wird. Damit sind Vinylpyridinmonomere leicht zugänglich geworden.

Vinylpyridinhaltige Latices eignen sich besonders zur Imprägnierung von Reifencord aus vollsynthetischen Fasern. Butadien-Styrol-Mischpolymerisatansätze, in denen ein Teil des Styrols durch Vinylpyridin ausgetauscht wurde, erzielen eine höhere Raum-Zeit-Ausbeute und ergeben Polymerisate, die größere Klebrigkeit und ausgezeichnete Alterungseigenschaften besitzen. Polymerisate dieser Art lassen sich „quaternisieren", d. h., durch Einwirkung aktiver organischer Chlorverbindungen, die am Pyridinring angreifen, wie z. B. Benzalchlorid, können ölbeständige Produkte erzeugt werden, die den bisher bekannten ölfesten Kautschuk-Typen in einigen Fällen überlegen sind.

A. Giller (Wiesbaden)

Daimler, B. H. (Oberbruch). **Dielektrische Materialeigenschaften von Kunststoffen und anderen Nichtleitern.** (Kunststoffe **46**, 508–514, 1956.)

Zur Einführung in das Gebiet der dielektrischen Dispersion wird ein anschaulich-einfacher Überblick über das Verhalten von Isolatoren im elektrischen Gleich- und Wechselfeld gegeben. Die Zuordnung der Änderungen von Dielektrizitätskonstante und Verlustfaktor zu den bekannten molekularkinetischen Mechanismen wird unter Verzicht auf mathematische Formulierung erklärt und das Problem der Durchschlagfestigkeit gestreift. In zwei Tabellen sind die Größenordnungen der vorkommenden elektrischen Werte zusammengefaßt.

Ad. Engelter (Marburg)

Williams, M. L. u. J. D. Ferry (Madison). **Dynamisch-mechanische Eigenschaften des Polymethylmethacrylat.** (J. Coll. Sci. **10**, 474, 1955.)

Nach den Messungen an Polyisobutylen, Polystyrol und Polyvinylacetat folgt hier die Bestimmung der komplexen Compliance von 30–3000 Hz zwischen 25–89° C für Polymethylmethacrylat (mittleres Molgewicht $2{,}2 \cdot 10^6$). Die Ergebnisse werden mit der Methode der reduzierten Variablen für 25°C über sieben Dekaden ausgewertet. Bei dieser Temperatur liegt der Übergang vom glasigen zum viskoelastischen Zustand. Der Vergleich der Temperaturabhängigkeit der mechanischen und dielektrischen Umrechnungsfaktoren (shift factors) des angewendeten Auswerteverfahrens zeigt gute Übereinstimmung.

K. Jäckel (Ludwigshafen/Rh.)

Öhrn, O. E. (Uppsala). **Weitere Bemerkungen zum Einfluß der Adsorption auf Viskositätsmessungen.** (J. Polymer Sci. **19**, 199–200, 1956.)

Das von verschiedenen Seiten im Gebiet kleiner Konzentrationen ($< 0{,}1\%$) bei hochpolymeren Lösungen beobachtete Viskositätsmaximum hat zu widersprechender Diskussionen der Experimente und Zusammenhänge geführt. Hier wird gezeigt, daß der Boyer-Streeter-Ansatz zur Molekulargewichtsabhängigkeit der Anomalität, die Umstätter beschrieben hat, nicht der Adsorptionshypothese widerspricht; daß ferner Batzers Beobachtungen, nach denen nur verzweigte Polymere das Maximum (η_{spez}/c gegen c) ergeben und lineare nicht, durchaus mit der Adsorptionsauffassung verträglich sind, zumal inzwischen in relativ weiten Kapillaren bei Polyvinylchloridlösungen (verzweigt und linear) keine Anomalitäten gefunden wurden.

K. Jäckel (Ludwigshafen/Rhein)

Peterlin, A. (Detroit). **Bestimmung der Durchmesser geknäulter Makromoleküle aus Viskosität, Sedimentation und Diffusion.** (J. Coll. Sci. **10**, 587, 1956.)

Die für das geknäulte Makromolekül in Lösung entworfenen Theorien zur Berechnung des hydrodynamisch wirksamen Radius der Monomereneinheit und des Endabstandes des Fadenmoleküls aus Viskositäts-, Diffusions- und Sedimentationsmessungen haben Schwierigkeiten bei der Ermittlung dieser Daten, wenn die Knäulung nicht der Gaußschen Verteilung gehorcht. Nach einem kurzen Abriß der verschiedenen Theorien (Brinkman und Debye-Bueche, Kuhn und Kuhn, Kirkwood-Riseman) wird gezeigt, daß die Kombination der verschiedenen Meßergebnisse in jeder Theorie zu befriedigenden Ergebnissen führt für den Knäueldurchmesser, den hydrodynamischen Radius der Monomereneinheit und den Polymerisationsgrad. Die molekularen Dimensionen von Polymethylacrylat in Aceton (MG 10^3–10^6) und von Polyacrynitril in Dimethylformamid (MG 47000–270000) werden aus Diffusions-, Sedimentations-, Lichtstreuungs- und Viskositätsmessungen berechnet und die relativ geringen Abweichungen der einzelnen Ansätzen entnommenen Ergebnisse diskutiert.

Interessant erscheint u. a. die Aussage und Deutung, bei dem Methacrylester steige die Durchspülung mit dem Molekulargewicht. Das liegt hauptsächlich an dem entsprechend abnehmenden hydrodynamischen Radius, weniger an der Vergrößerung des Knäuels.

K. Jäckel (Ludwigshafen/Rhein)

Natta, G., F. Danusso und G. Moraglio (Mailand). **Viskositätszahlen und Molekulargewichte fraktionierter isotaktischer Polystyrole.** (Makromol. Chemie **20**, 37, 1956.)

Das physikalische Verhalten der isotaktischen Polystyrolmoleküle gab Anlaß, auch Änderungen der Eigenschaften gegenüber dem normalen Styrol im gelösten Zustand zu vermuten. Deshalb wurden die Abhängigkeit der Viskositätszahl vom Mole-

kulargewicht und der osmotische Druck solcher Lösungen gemessen.

Die Fraktionierung der Produkte erfolgte nach einem bestimmten Schema, die Viskositäten der Toluol- bzw. Benzollösungen wurden in einem Desreux-Bischoff-Viskosimeter gemessen, die osmotischen Drucke mit Doppelmembranosmometern (Typ Zimm-Myerson, Membranen „gel cellophan" der Sylvia Corporation N 300 bzw. Ultracellfilter fein der Membranfiltergesellschaft Göttingen). Die Meßergebnisse sind in Kurvenform dargestellt. Folgende Beziehungen der Viskositätszahl als Funktion des Molekulargewichtes wurden gefunden

$$[\eta]_{\text{Toluol}} = 1{,}10 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0{,}725}$$

$$[\eta]_{\text{Benzol}} = 1{,}06 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0{,}725}$$

Diese Ergebnisse stimmen genau mit den bei Lösungen amorpher Styrole erhaltenen Werte überein. Daher dürfte der isotaktische Effekt im gelösten Zustand von geringem Einfluß sein.

K. Jäckel (Ludwigshafen/Rhein)

Jaray, F. F. (Worcester). **Glasfaserverstärkte Kunststoffe in der chemischen Industrie.** (Werkstoffe u. Korrosion **7**, 199, 1956.) (5 S.)

Über Aufbaustoffe, Herstellung und Eigenschaften der glasfaserverstärkten Kunststoffe wird ein ausführlicher Überblick gegeben. Diese Kunststoffe finden in den verschiedenen Zweigen der chemischen Technik in Form von Halbzeug- und Formkörpern zunehmende Verwendung und zeichnen sich durch besondere mechanische, thermische und chemische Eigenschaften aus. Neben den üblichen und bekannten Herstellungsverfahren werden auch die modernen Spezialverfahren (Bewickeln der Form mit gerichtetem Glashalbzeug unter mechanischer Spannung, Herstellung von Halbzeug unter Vorreckung der Fasern während der Aushärtung des Harzes, Verwendung spezieller Kunstharze, die beim Abkühlen nur wenig schrumpfen, Verwendung weicher, deformierbarer Zwischenschichten) ausführlich dargestellt. F. Peters (Hagen/W.)

Bier, G. und H. Krämer (Laboratorium für Lösungsmittel und Kunststoffe der Farbwerke Hoechst A. G., Frankfurt/M.-Hoechst). **Polymerisation von Vinylchlorid und Struktur von Polyvinylchlorid.** (Kunststoffe **46**, 498–505, 1957.)

Bei der Polymerisation des Vinylchlorids werden pro Aktivatormolekül mehrere Makromoleküle gebildet. Die Kettenenden können deshalb höchstens teilweise aus Initiatorbruchstücken bestehen. Es wird dargelegt, daß das Wachstum der Ketten vorwiegend durch Übertragungsreaktionen mit monomerem Vinylchlorid beendet wird. Jede dieser Übertragungsreaktionen führt zur Bildung von endständigen Doppelbindungen. Emulgatoren, Katalysatoren oder Schutzkolloide, die sich im Polymerisationsansatz befinden, können in das Polymere eingebaut werden. Der Verzweigungsgrad des Polyvinylchlorids hängt wesentlich ab vom Verhältnis Monomer/Polymer während der Polymerisation. Er ist deshalb auch abhängig vom Polymerisationsverfahren. Nach verschiedenen Polymerisationsverfahren hergestellte Polymerisate ergaben verschiedene $Z\eta/\overline{M}$-Beziehungen. Auf 1000 Monomereinheiten kommen jedoch höchstens 8 Verzweigungsstellen.

Bei der Mischpolymerisation von Vinylchlorid und Vinylacetat werden je nach Umsatz Mischpolymere mit wechselnder Zusammensetzung erhalten. A. Giller (Wiesbaden)

b) Elastomere

Tobolsky, A. V. und E. Catsiff (Princeton N. J.). **Viskoelastische Eigenschaften von Polyisobutylen (und anderen amorphen Polymeren) aus Untersuchungen der Spannungsrelaxation. IX. Zusammenfassung der Ergebnisse.** (J. Polymer Sci. **19**, 111–121, 1956.)

Der Bericht beginnt mit der Beschreibung der Spannungsrelaxation des Polyisobutylens (PIB) in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit und der verschiedenen Materialzustände in der Temperaturskala. Bei kleinen Deformationen verhält sich PIB linear viskoelastisch. Nach Erläuterung des Verfahrens der Überlagerung von Zeit-Temperaturkurven durch lineare Transformation werden die Verschiebungsfaktoren und die Masterkurve ($5 \cdot 10^{-2}$ bis 10^{2} std) angegeben. Der Versuch, aus den sog. charakteristischen Relaxationszeiten die jeweilige Einfriertemperatur wie aus den Volumen-Temperaturkurven anzugeben, wird diskutiert. Für die Übergangsgebiete zum viskoelastischen und zum kautschukelastischen Zustand werden je eine empirische Relaxationszeitformel gegeben, ferner wird die Berechnung der Verteilungsfunktion erläutert.

Die komplexen dynamischen Moduli bestätigen das Superpositionsverfahren im Vergleich mit Viskositätsmessungen. Abschließend wird die Temperaturabhängigkeit der sog. charakteristischen Relaxationszeit auf ihre Allgemeingültigkeit für alle amorphen Polymeren hin im Übergangsgebiet besprochen und mit Messungen an anderen Polymeren bestätigt. Die wichtigen Parameter zur Berechnung der viskoelastischen Eigenschaften verschiedener anderer Polymerisate (Polymethacrylnitril, Pasacril 26, GR-S, einige Butadienmischpolymerisate und PIB) sind tabelliert, sowie alle wichtigen Größen, die zum Beleg des hier entwickelten Verfahrens dienen.

K. Jäckel (Ludwigshafen/Rhein)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

Ryder, M. L. **Struktur und Wachstum der Wolle.** (Nature **178**, 771–773, 1956.)

Bericht über die Sitzung der Sektion D (Zoologie) der British Association 1956 in Sheffield, die unter dem Thema „Struktur und Wachstum der Wolle und anderer tierischer Fasern" stand.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

O'Donnell, J. und E. F. Woods (Wool Textile Res. Lab., Parkville N. 2, Victoria, Australien). **Größe und Konfiguration einiger löslicher Woll-Keratine.** (J. Polymer Sci. **21**, 397–410, 1956.)

Zwei lösliche Wollkeratine, S-Carboxymethylkeratin 2 (SCMK) und α-Keratose wurden mittels Viskositäts-, Sedimentations- und Diffusionsmethoden untersucht. In Pufferlösungen ist die Teilchengrößenverteilung sehr breit und abhängig von p_H-Wert und Ionenstärke. α-Keratose ergibt unter den meisten Versuchsbedingungen zwei polydisperse Komponenten. Mit zunehmender Ionenstärke aggregieren sowohl SCMK als auch α-Keratose; auch die Heterogenität beider Proteine wird dabei größer. Die Desaggregation durch Harnstoff oder Natriumdodecylsulfat wurde untersucht. Die hydrodynamischen Parameter wurden berechnet, wo dies möglich war, und sie wurden auf der Grundlage

eines kugelförmigen Molekülmodells gedeutet. In 8-m Harnstoff befinden sich die Moleküle anscheinend in einem stark gedehnten Zustande, während die Komplexe mit Natriumdodecylsulfat kompakter sind und kleine Achsenverhältnisse und hydrodynamisches Volumen haben. Die Möglichkeit, daß die Moleküle in Lösung als Zufallswindungen vorliegen, wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Levy, J. B. und J. H. Dillon (Textile Research Institute, Princeton, N.J.). **Elektrostatische Aufladung von Fasern.** (Text. Res. J. **26**, 953, 1956.)

In allen neuerdings untersuchten Fällen wächst die elektrostatische Ladung mit der Reibgeschwindigkeit. Bei Fasermischungen treten nach einer gewissen Anzahl von Reibungen Faserumladungen auf. In manchen Fällen kann eine Entladung wohl mittels der (tiefer eindringenden) β- und γ-Strahlung, nicht aber mittels α-Strahlung herbeigeführt werden, was dafür spricht, daß ein Teil der elektrostatischen Ladung in tieferen Schichten verankert ist.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Hannan, P. J. (Engineer Research and Development Laboratories, Fort Belvoir, Va.). **Eine Methode für die Bremsung des Kationenaustausches in Baumwolle.** (Text. Res. J. **26**, 948–952, 1956.)

Die Aufnahme von Kupfer aus Kupfersalzlösungen durch Baumwolle kann durch Anwendung von Zitronensäure und Glykokoll unterbunden werden.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Hersh, S. P. und D. J. Montgomery (Textile Research Institute und Frick Chemical Laboratory, Princeton University, Princeton, N. J.). **Elektrostatische Aufladung von Fasern. Theoretische Gesichtspunkte.** (Text. Res. J. **26**, 903–913, 1956.)

Den Verfassern zufolge ist für die elektrische Aufladung insbesondere im Fall der Reibung eines Metalls an einem Isolator die Fermi-Dirac-Statistik maßgebend, wobei sich unter den Elektronen ein Niveauausgleich vollzieht; die Aufladung kommt im wesentlichen durch Elektronenabgabe zustande, wobei aber den inneren Schichten der betreffenden Stoffe eine größere Bedeutung zukommt als der Oberflächenschicht und ihren Unregelmäßigkeiten; es wird angenommen, daß die wahre Größe der Berührungsfläche nur von der Größe des senkrecht auf die Flächen ausgeübten Druckes abhängt. Durch neue Ladungsmessungen wird die schon früher (Text. Res. J. **25**, 279, 1955) aufgefundene elektrostatische Reihe bestätigt (Positives Ende – Wolle, Nylon, Viskose, Baumwolle, Naturseide, Zelluloseazetat, Luzite, Polyvinylalkohol, Dacron, Orlon, Polyvinylchlorid, Dynel, Velon, Polyäthylen, Teflon – negatives Ende).

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Ayer, J. E. (Department of Pulp and Paper Technology, University of Alabama, USA). **Bestimmung von Hydratwasser in Baumwollfasern mittels spezieller Trocknungstechnik.** (J. Polymer Sci. **21**, 455–462, 1956.)

Bei der Trocknung von Zellulose (mit einer speziellen Trocknungstechnik) folgt auf eine Periode konstanter Geschwindigkeit (freies Wasser) eine solche linear fallender Geschwindigkeit (Kapillarwasser); es ließ sich zeigen, daß sich eine dritte Periode mit stärker fallender (linear fallender) Geschwindigkeit anschließt, welche der Entfernung des Hydratwassers entspricht; dabei werden je nach Vorbehandlung der Zellulose (Merzerisierung, vorheriger Trocknung, Extraktion usw.) für das Hydratwasser verschiedene molare Verhältnisse festgestellt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Le Roux, P. L. und J. B. Speakman (Textile Chemistry Laboratory, Department of Textile Industries, The University, Leeds, England). **Die Plastizität der Wolle. III. Teil. Physikalische und chemische Ursachen ihrer Variation.** (Text. Res. J. **27**, 1–7, 1957.)

Die Schwankungen in dem für die Beurteilung der Qualität sehr wichtigen plastischen Verhalten der Wolle haben weder mit dem Schwefelsäuregehalt noch dem Grad der Vernetzung etwas zu tun, wohl aber mit dem amorphen (reaktions- bzw. quellungsfreudigen) Anteil, wie sich durch Quellversuche mit Wasser bzw. 100%iger Ameisensäure zeigen läßt. Je höher der amorphe Anteil, je stärker die Quellungsneigung bzw. je höher die Plastizität; zwischen diesen Eigenschaften und dem Tyrosingehalt besteht eine Korrelation, die durch die die Sperrigkeit der Makromoleküle erhöhende Wirkung der voluminösen Tyrosinseitenketten erklärt werden kann.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Hollies, N. R. S., M. M. Kaessinger und H. Bogaty (Harris Research Laboratories, Inc., Washington, D. C.). **Wassertransport-Mechanismus in Textilmaterialien. I. Teil. Die Rolle der Garnrauhigkeit beim kapillaren Typ der Wasserwanderung.** (Text. Res. J. **26**, 829–835, 1946.)

Es wird das kapillare Saugvermögen bzw. die Benetzbarkeit (gemessen am Kontaktwinkel) von Fasern, Garnen und Fasermischungen in Abhängigkeit von Einzelfasertiter, Faserdurchmesser, Zwirnung, Kräuselung, Faseranordnung, Fasermischung und Garnrauhigkeit untersucht. Das Wassertransportvermögen ist um so größer, je besser geordnet die Fasern liegen; es spielt weniger das Verhalten der Einzelfaser als dasjenige des ganzen Garnes eine Rolle.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Hollies, N. R. S., M. M. Kaessinger, B. S. Watson und H. Bogaty (Harris Research Laboratories, Inc., Washington, D. C.). **Wassertransportmechanismus in Textilmaterialien. II. Teil. Der kapillare Typ der Wasserwanderung bei Garnen und Geweben.** (Text. Res. J. **27**, 8–13, 1957.) (Siehe vorstehendes Referat.)

Nicht nur bei Garnen, sondern auch bei Geweben ist die Saugwirkung der durch Aneinanderlagerung von Einzelfasern gebildeten kapillaren Räume für die Geschwindigkeit des Wasserdurchtritts maßgebend. Je wirrer die Einzelfasern liegen, desto langsamer wandert das Wasser, desto besser ist andererseits das Wärmeisolierungsvermögen. Die Geschwindigkeit der Aufnahme von Wassertropfen durch Gewebe ist ein bequemes Maß für das kapillare Saugvermögen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Marchessault, R. H. und J. A. Howsmon (American Viscose Corp., Research and Development Division, Marcus Hook, Pa.). **Experimentelle Ermittlung der Verteilung der lateralen Ordnung bei Zellulose.** (Text. Res. J. 30–41, 1957.)

Um die von der angewendeten Methode abhängige Schwankung des kristallinen Anteils zu deuten, wird im Hinblick darauf, daß bei verschiedenartigen Zellulosen weniger die Zahl der Wasser-

stoffbrücken als deren Bindungsstärke streut, eine Verteilungsfunktion der lateralen Ordnung definiert. Die vorliegenden Daten für den kristallinen Anteil, sowohl die auf physikalischen wie auf chemischen Messungen fußenden, sowie ihre Anomalien werden kritisch gesichtet.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Juilfs, J. (Textilforschungsanstalt e. V. Krefeld). **Über Untersuchungen zur Trocknung von Geweben.** (Melliand Text. Ber. **38**, 88–91, 1957.)

Es wird auf die Bedeutung des hygroskopischen Gleichgewichts (Gleichgewichtswassergehalts) für die textiltechnische Verarbeitung sowie auf die Abhängigkeit des Quellwertes für die thermische Vorbehandlung während der Trocknung aufmerksam gemacht. Beim Netzen vor der Bestimmung des Quellwertes muß auf gleichartiges Raumklima geachtet werden. Meßergebnisse (Trocknungskurven) bei Tangentialbelüftung in einem Versuchstrockner mit 1–6 m/sec Luftgeschwindigkeit bei Temperaturen zwischen 70 und 130°C werden angeführt. Mit zunehmender Luftgeschwindigkeit scheint schließlich die Abtrocknung des Oberflächenwassers zu rasch vor sich zu gehen, so daß aus dem Faserinnern das Wasser nicht mehr rasch genug nachgeliefert werden kann.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Malm, C. J., J. W. Mench, B. Fulkerson und G. D. Hiatt (Cellulose Acetate Development Division, Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y.). **Zellulosederivate. Herstellung von Phthalsäureestern der Zellulose.** (Ind. Eng. Chem. **49**, 84–88, 1957.)

Um Phthalsäurereste in Zelluloseacetat oder Äthylzellulose einzuführen, genügt es, Phthalsäureanhydrid, Natriumacetat und Essigsäure zu benutzen; Pyridin ist nicht erforderlich. Die Abhängigkeit des Ausmaßes der Phthaloylgruppeneinführung von den Reaktionsbedingungen wird sehr eingehend studiert. Trotz höherer Reaktionsgeschwindigkeit bekommt man bei hohen Temperaturen niedrige Phthaloylgehalte.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Synthetische Faserstoffe

Fujino, K., H. Kawai, T. Horino und K. Miyamoto (Kyoto-Universität, Kyoto, Japan). **Experimentelle Untersuchung der viskoelastischen Eigenschaften von Textilfasern. II. Teil. Der Einfluß der physikalischen Behandlung auf die dynamischen Eigenschaften einiger faserbildender Polymerer.** (Text. Res. J. **26**, 852–871, 1956.)

Es wird bei Fasern aus Polycaprolactam, Polyäthylenterephthalat, Polyvinylalkohol und Polyvinylchlorid der Einfluß der Verstreckung, Erwärmung, Abschreckung und des Wassergehalts auf Dichte, Doppelbrechung, Röntgendiagramm und viskoelastisches Verhalten bzw. Relaxationsspektrum untersucht. A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Rudolph, L. **Wolcrylon, eine Polyacrylnitrilfaser.** (Melliand Text. Ber. **38**, 51–53, 1957.)

Wolcrylon, die in Wolfen hergestellte Polyacrylnitrilfaser, wird auf dem Wege des Naßspinnens hergestellt. Der Querschnitt weist Einkerbungen und Querlinien auf. Nach einjähriger Bewetterung bleiben 90–93% der ursprünglichen Festigkeit erhalten; diese und die übrigen Eigenschaften entsprechen den für Polyacrylnitrilfasern bekannten. Die technologischen Eigenschaften werden mit denen von Vistra WKR, Perlon, Schafwolle und ägyptischer Baumwolle verglichen und Hinweise für die Verarbeitung gegeben.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

c) Textilveredlung

Lineken, E. E., S. M. Davis und C. M. Jorgensen (American Cynamid Co., Bound Brook, N. J.). **Wechselwirkung der Zellulose mit bestimmten Textilharzen.** (Text. Res. J. **26**, 940–947, 1956).

Zu der bekannten Einwirkung von Textilharzen auf Zellulosefasern zwecks Verbesserung der Knitterechtheit stellen die Verfasser Modellversuche mit Zellophanfolien an. Mit Hilfe der Infrarotspektren läßt sich zeigen, daß bei Einwirkung von Formaldehyd bzw. von Melamin-Formaldehyd-Harzen bzw. Harnstoff-Formaldehyd-Harzen eine chemische Reaktion zwischen Zellulose und den genannten Agenzien stattfindet. Durch Behandlung mit einer heißen Lösung von Harnstoff und Phosphorsäure lassen sich die Harze von den Baumwollfasern abziehen, was Rückkehr des ursprünglichen Knitterverhaltens sowie Auftreten des ursprünglichen Absorptionsspektrums (des harzfreien Materials) zur Folge hat.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Moore, J. E. (Western Utilization Research Branch, Albany **10**, California). **Veredlung von Wolle mit monofunktionellen Isocyanaten.** (Text. Res. J. **26**, 936–939, 1956.)

Wolle wird mit aliphatischen monofunktionellen Isocyanaten (Äthyl- und Oktadecyl-Isocyanat) sowie mit aromatischen (Phenyl- und α-Naphthyl-Isocyanat unter Mitverwendung von wasserfreiem Pyridin behandelt. Die Beständigkeit gegen heiße Säure und Lauge wird hierdurch verbessert (die Löslichkeit in verdünntem Ammoniak nach vorangegangener Einwirkung von Peressigsäure wird schon durch eine Behandlung mit heißem Pyridin allein herabgesetzt); die aromatischen Isocyanate vermindern die Superkontraktion in kochender Bisulfitlösung sowie die Verfilzungsneigung.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Elöd, E. **Physikalisch-chemische Gesichtspunkte der Textilveredlung.** (Melliand Text. Ber. **37**, 1148 bis 1452, 1956.)

Der Einfluß des Quellungszustandes bzw. der Verhornung auf die Gleichmäßigkeit der Anfärbung, die Abhängigkeit der Anfärbbarkeit von Polyamidfasern vom p_H, die Bedeutung der Aminoendgruppen und der Peptidgruppen für die Aufnahme saurer Farbstoffe durch Polyamidfasern, die Bedeutung des Dissoziationszustandes der Farbsäuren, die gegenseitige Verdrängung der Farbstoffe und die Bedingungen dieser Verdrängung werden besprochen; ferner die Bedeutung der Carriers für die Faserschonung und die Ursache einer störenden Formaldehydabspaltung bei der Textilveredlung mit Hilfe von Kunstharzen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

May, K. und O. Rothe. **Untersuchungen an Textilien. II. Versuch zur Beurteilung des Verteilungszustands von Harnstoff-Formaldehyd-Harzen in Fasern und Geweben aus Zellulose.** (Melliand Text. Ber. **38**, 92–96, 1957.)

Nach Besprechung der Literatur über die Sichtbarmachung der Ablagerung und Verteilung von

Kunstharzen in Fasern mittels Färbemethoden wird gezeigt, wie die Verteilung von Harnstoff-Formaldehyd-Harzen mittels Kristallponceau 6R extra in Faserquerschnitten sichtbar gemacht werden kann. Auch Rhodamin B, Kristallviolett, Pikrinsäure sowie sonstige für die Anfärbung von Wolle geeignete Farbstoffe sind brauchbar. Durch unsachgemäße Trocknung von Geweben während der Ausrüstung (einseitige langsame Warmlufttrocknung) kann eine Wanderung der Harze an die zuerst trocknende Oberfläche hervorgerufen werden. Es werden Versuche mit steigender Säurekonzentration beschrieben. Geringe Harzverluste infolge Säurehydrolyse stören die Beurteilung der Harzverteilung nicht.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Schouteden, F. (Gevaert Photo-Producten N. V. Mortsel-Antwerpen, Belgien). **Neues Verfahren zum Färben von Polyacrylnitrilfasern.** (Melliand Text. Ber. **38**, 65–68, 1957.)

Das Verfahren besteht in einer Behandlung der Fasern in wäßrigem Medium mit Hydroxylamin. Dabei wird wahrscheinlich ein Teil der Nitrilgruppen in Amidoximgruppen übergeführt. Die so behandelten Fasern können mit Farbstoffen verschiedener Klassen, insbesondere auch mit sauren Wollfarbstoffen gefärbt werden. Die mechanischen Eigenschaften werden praktisch nicht beeinträchtigt. Das Wasseraufnahmevermögen wird etwas erhöht. E. Lange (Düsseldorf)

Schwen, G. und C. Rackemann (Badische Anilin- und Sodafabrik AG., Ludwigshafen/Rhein). **Versuche zur Normung der Prüfmethoden für Textilhilfsmittel. 11. Mitt. Ermittlung des Küpensäure-Dispergiervermögens oberflächenaktiver Körper.** (Melliand Text. Ber. **37**, 1345–1347, 1956.)

Es wird die Menge an Dispergiermittel bestimmt, die man einer Lösung des Na-Salzes eines Leukoküpenfarbstoffes zusetzen muß, um nach Zusatz eines Überschusses von Ameisensäure die Ausfällung der Küpensäure zu unterdrücken. Die Ausführung der Methode wird im einzelnen beschrieben. Durch Versuche mit drei verschiedenen Indanthren-Farbstoffen und einer größeren Zahl von Dispergiermitteln wird die Brauchbarkeit der Methode demonstriert. H. Lange (Düsseldorf)

Brügel, W. (Ludwigshafen). **Hell- oder Dunkelstrahler für die Wärmebehandlung von Textilien.** (Melliand Text. Ber. **37**, 1456–1458, 1956.)

Es wird auf gewisse Gefahren bei der Verwendung von Dunkelstrahlern aufmerksam gemacht, die dann auftreten können, wenn der Wellenlängenbereich der Hauptemission mit den Hauptabsorptionsgebieten der zu trocknenden Kunststoffe sich weitgehend deckt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

13. Wasser und Abwasser

Southgate, B. A. **Synthetische Reinigungsmittel und die Behandlung von Wasser und Abwässern.** (Nature **178**, 118–119, 1956.)

In England treten in den letzten Jahren Schwierigkeiten bei den Kläranlagen für Abwässer auf, die sich in der Entwicklung von Schaum in den Anlagen und manchmal auch auf den Flüssen, in welche die Wässer weitergeleitet werden, äußern. Es wird angenommen, daß die Ursache hierfür der erhöhte Verbrauch von synthetischen Reinigungsmitteln in der Industrie und im Haushalt ist. Diese Annahme steht allerdings im Widerspruch zu einem amerikanischen Bericht über das Abwasserproblem. Um eine Steigerung der Schwierigkeiten bei der Abwasseraufbereitung zu unterbinden, wird vorgeschlagen, Reinigungsmittel zu entwickeln, die in den üblichen Kläranlagen zersetzt werden. H. Lange (Düsseldorf)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Kröner, G. und M. Werner (Krefeld-Uerdingen). **Vergleichende Prüfung von Eisenoxyden auf ihre Polierwirkung.** (Glastechnische Ber. **29**, 471–473, 1956.)

Die Beiträge zur Erforschung der Schleif- und Poliervorgänge häufen sich in letzter Zeit. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Wirkung der Filzpolitur verschiedener Eisenoxyde (Gelb: FeOOH, Rot: Fe_2O_3, Schwarz: Fe_3O_4) bei verschiedener Temperatur und verschiedenem p_H der eingesetzten Potée mittels einer beschriebenen Versuchspoliermaschine. Als Prüfverfahren wurde das von Haberland, Neubert und Werner (Glastechn. Ber. **14**, 60, 1936) entwickelte Vergleichsverfahren unter Verwendung von Standardpräparaten benutzt. Die optimale Polierwirkung ergab sich zu 40–50°. Zusatz von Ferrosulfat steigert zunächst die Polierwirkung, verschlechtert sie aber bei Überschreitung einer gewissen Menge. Die Gegenwart freier Säuren wirkt schädlich. Die Polierwirkung steigt von Fe-Gelb mit länglichen Teilchen zu Fe-Rot (länglich), Fe-Rot (rund) und Fe-Schwarz (rund). Die optimale Glühtemperatur der Fe-Oxyde liegt bei etwa 850°, wobei die Sekundär- und Tertiärteilchen vergrößert werden. Obgleich die Gütezahlen (Polierzeit der Standardreihe / Polierzeit der Prüfreihe) der Eisenoxyd-Poliermittel des Handels zwischen 1 und 1,33 liegen, die chemischen und physikalischen Daten (Ölzahl, Absitzvolumen) in weiten Grenzen schwanken, läßt sich kein Zusammenhang zwischen diesen Daten und den Gütefaktoren finden. Die durch den Mahlvorgang bedingten Veränderungen der Teilchen scheinen jedoch Rückschlüsse auf die Polierwirkung zuzulassen. E. Gruner (Mettlach/Saar)

Weiss, W. (Laboratorium der Osram GmbH, Glaswerk Berlin-Siemensstadt). **Benetzungseigenschaften und mechanische Festigkeit bei Glas-Metall-Verschmelzungen.** (Glastechnische Ber. **29**, 386–392, 1956.)

Es wird allgemein angenommen, daß für die Glashaftung auf Metall gute Benetzbarkeit vorausgesetzt wird. Da hierüber keine quantitativen Aussagen existieren, stellt sich Verf. die Aufgabe, diese praktisch wichtige Frage an einfachen Beispielen zu studieren. Für die Metalle Pt, Mo und W werden bei 1300° in reduzierender und in oxydierender Atmosphäre die Benetzbarkeiten an variierten Gläsern der Systeme SiO_2/B_2O_3 mit Li_2O, Na_2O, K_2O, MgO, CaO, BaO untersucht. Benetzbarkeit und Oberflächenspannung (σ) der Gläser stehen miteinander in keinem Zusammenhang. Für die Benetzungseigenschaften wird vielmehr die Grenzflächenspannung zwischen Glas und Metallunterlage verantwortlich gemacht. Die Benetzbarkeit ist in oxydierender Atmosphäre besser als in reduzierender, was auf die Bildung einer Oxydhaut, auch bei Pt, zurückgeführt wird. Auch für die Haft-

festigkeit (H) einer Pt/Glas-Verbindung bei Zimmertemperatur sind die Grenzflächenkräfte bestimmend. Pt haftet in oxydierender Atmosphäre an Glas um so besser, je besser die Benetzbarkeit (kleiner Benetzungswinkel Θ) und je höher σ des Glases ist. Für die Abhängigkeit zwischen H und σ ($1 + \cos\Theta$) resultiert eine Parabel 4. Ordnung von der Form $H^{1/4} \sim \sigma\ (1 + \cos\Theta)$.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Zapp, F. (Staatliche höhere Fachschule für Porzellan, Selb/Bayern). **Über die Wirkung transparent und opak schmelzender Feldspäte im Porzellan.** (Ber. Deutsche Keram. Ges. **33**, 358–362, 1956.)

Die Frage, ob transparent oder opak schmelzende Feldspäte Unterschiede bei dem aus ihnen hergestellten Porzellan bewirken, wird dahin beantwortet, daß dies viel weniger der Fall ist, als allgemein angenommen wird. Feldspäte mit glasig transparentem Fluß bewirken keine bessere Transparenz des Glases, sondern eine Erhöhung des Weißgehaltes (gemessen mit dem Leukometer nach F. Lange). Opak schmelzende Feldspäte wirken meist entgegengesetzt bezüglich Transparenz und Weißgehalt. Infolge ihres Eutektikums haben die K-Na-Feldspäte, gleichgültig ob opak oder transparent schmelzend, die größere Flußmittelwirkung gegenüber den reinen K- oder Na-Feldspäten.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Schwarz, H. (Düsseldorf-Reisholz). **Feuerleichtstein, Herstellung und Brenntechnik.** (Ber. Deutsche Keram. Ges. **33**, 393–394, 1956.)

Unter Verwendung eines als Blähton bekannten und zu anderen Zwecken kaum verwendbaren Abraumtones einer Braunkohlengrube aus der Gegend von Düren wird versucht, einen feuerfesten Leichtbaustein mit einer Art Schaumstruktur herzustellen. Dies gelingt, wenn man den schamottierten Blähton, der eine feinporige Schamotte liefert, mit Bindeton und Ausbrennstoffen (Brikettstaub) mischt. Die Brennbedingungen werden angegeben. Raumgewicht und Wärmeleitzahlen des Produktes sinken, je gröber die Schamotte, je mehr Ausbrennstoffe und je weniger Bindeton die Masse enthält. Die Gesamtporosität des Brennproduktes liegt zwischen 53 und 67%. Angaben über die Festigkeit der Steine werden gemacht.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Kühne, K. (Jenaer Glaswerk, Jena). **Systematische Untersuchungen an Gläsern bezüglich ihrer Eigenschaften in Abhängigkeit von der Stellung der ins Glas eingebauten Ionen im System der Elemente.** (Silikattechnik **7**, 451–465, 1956.)

Die vorliegende Arbeit, deren Basis eine frühere Veröffentlichung des Verf. ist (Silikattechnik **6**, 190–200, 1955, Ref. Kolloid-Z. **143**, 125) gibt einen Überblick über die Eigenschaften von Gläsern im System SiO_2/B_2O_3 in Abhängigkeit von zugesetzten Kationen. Entsprechend der Periodizität der Elemente bzw. Ionen im periodischen System bezüglich Ionenradien, Wertigkeit, Koordinationszahl, Feldstärke und Kernladungszahl ergeben sich entsprechende Eigenschaftsänderungen beim Einbau in die Gläser. Es werden die mechanischen (Ausdehnungskoeffizient, Wichte, Zähigkeit), elektrischen (spezif. Widerstand, Verlustwinkel, DK), optischen (Molrefraktion) Eigenschaften und einige Stoffkonstanten (Aktivierungsenergie) der Gläser untersucht und in vielen Kurvenzeichnungen dargestellt. Unter Zugrundelegung der Netzwerktheorie von Zachariasen wird versucht, theoretische Erklärungen des Verhaltens der Gläser und der Natur des glasigen Zustandes zu geben. Die Arbeiten des Verf., die sich allerdings in Kürze nicht referieren lassen, sind aufschlußreich und wichtig. Sie sollten von allen, die sich für Glas interessieren, gelesen werden.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Schwiete, H. E. und G. Ziegler (Institut für Gesteinshüttenkunde, T. H. Aachen). **Beitrag zur Thermochemie des Kalkes.** (Tonindustrie-Zeitung und Keramische Rundschau **80**, 97–100, 1956.)

In naher Übereinstimmung mit W. A. Roth (Z. Elektrochem. **47**, 1941, 185) wurde die Decarbonisationswärme von $CaCO_3$ zu 422 cal/g neu bestimmt (Roth: 425 cal/g). Die Lösungswärme ist praktisch unabhängig von der Kristallitgröße. Von den mineralischen Beimengungen im Kalk (Kaolinit, Montmorillonit und Illit) werden die Dehydratationswärmen neu bestimmt zu 186, 58,5 und 43,2 cal/g, jedoch mit ziemlich hohen Fehlergenzen und erheblichen Unterschieden zu früheren Bestimmungen von E. Klever und K. Kordes (Veröffentl. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Silikatforschg. **3**, 17, 1930). Mit Hilfe dieser Größen lassen sich dann auch die Energiezustände niedrigprozentiger Kalke errechnen. Die Gleichgewichtsdrucke natürlicher Kalke hängen stark von den mineralischen Beimengungen, der Korngröße und der Temperatur ab.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Wuhrer, J., G. Radermacher und W. Lahl (Rheinische Kalksteinwerke Wulfrath). **Der Einfluß verschiedener Gase auf die Zersetzung von stückigem Kalk.** (Tonindustrie-Zeitung und Keram. Rundschau **80**, 100–104, 1956.)

Anschließend an frühere Arbeiten des Verf. und an eine Arbeit von A. Backmann (Kemiska Laboratorium och Materialprovningsanstalt, Helsingfors 1947) wird die Zersetzung von Massenkalken und Kreiden in CO_2-, N_2-H_2O-Dampf-Atmosphäre oberhalb 900° untersucht. Gegenüber CO_2-Atmosphäre wird die Zersetzungstemperatur von stückigen Kalken in Inertgasen um etwa 15–20°, die von Kreiden um etwa 50° gesenkt. Entsprechend diesem Rückgang wird auch die Zersetzungszeit verkürzt. H_2O-Dampf-Atmosphäre liefert ähnliche Ergebnisse wie N_2-Atmosphäre, so daß ein zusätzlicher katalytischer Einfluß von Wasserdampf nicht nachgewiesen werden konnte. Die Inertgase diffundieren in die Entsäuerungszone des Stückkalkes ein und senken dort den CO_2-Partialdruck.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Slotte, V. (Wärtsilä-Koncernen A/B, Arabia, Helsingfors). **Über die Bestimmung von Spannungen zwischen Glasur und Scherben im Polarisationsmikroskop unter Verwendung des Heiztisches.** (Ber. Deutsche Keram. Ges. **33**, 390–392, 1956.)

Nach der Beziehung Druck = Gangunterschied in Welleneinheiten / Dicke des Objektes × spezif. Doppelbrechung wird die Spannung farbloser und transparenter Glasuren gegen den Scherben mittels des Heiztisch-Polarisationsmikroskopes bestimmt. Zur Bestimmung des Gangunterschiedes wird ein Kompensator von Berek in Kompensation mit einem Leitz-Mikroskop AMOP nebst Achromat UM 4 und Okular x6 verwendet. Die Dicke wird mittels einer Mikrometerschraube gemessen. Die Druck-Temperaturkurven bei Erhitzung und Ab-

kühlung fallen nicht genau zusammen, weisen aber etwa die gleichen charakteristischen Spitzen und Knickpunkte auf. Sie sind in ihrem Verlauf ungefähr übereinstimmend mit den altbekannten Stegerschen Kurven, jedoch mit bisher nicht erklärbaren Abweichungen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

15. Metallforschung

Goossens, H. und H. K. Görlich (Inst. f. Eisenhüttenwesen und Gemeinschaftslabor. f. Elektronenmikroskopie d. Techn. Hochsch. Aachen). **Die Lösungsätzung als Isolierverfahren von Gefügebestandteilen in technischen Eisenwerkstoffen zur Untersuchung unter dem Elektronenmikroskop.** (Z. wiss. Mikrosk. **63**, 171–176, 1957.)

Statt bei den Werkstoffen die Ausscheidung in der Grundmasse durch Elektrolyse zu isolieren und so die initiale Gefügeordnung zu zerstören, werden durch das Verfahren die Karbidausscheidungen ohne Reaktion mit dem Lösungsmittel und ohne Veränderung der ursprünglichen Lage isoliert. Die polierten und geätzten Proben werden mit einer dünnen Lackschicht (Kollodium oder das Polyvinylpräparat Mowital F) überzogen und in das Reagens getaucht und nach Aufbringen einer zweiten Lackschicht mit diesem zugleich daran haftende bzw. in diesen eingebettete Gefügebestandteile nach dem Trockenabzugsverfahren abgehoben. Als Ätzmittel dient 1% alkoholische Salpetersäure, als Lösungsmittel 10% Brom-Äthanol.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Glawitsch, G. (Inst. für Anorganische und physikalische Chemie der T. H. Graz). **Über die Anwendung radioaktiver Methoden auf metallkundliche Probleme** (Autoradiographie). (Z. Metallkde. **47**, 199, 1956.) (4 S.)

Durch Einbau eines geeigneten Isotops in Metallproben, durch Herstellung planer Oberflächen und nachfolgende Berührung mit Photomaterialien gelingt es, die Verteilung des Isotops und auch diejenige des ihm zugrunde liegenden Elementes festzustellen. Die hierbei erfolgenden Schwärzungen sind infolge der Reichweite der α-β-γ-Strahlung in der Materie nicht genau auf den Ort der Strahlungsquelle beschränkt. Diesem kann jedoch durch die Anwendung der Abziehfilmmethode entgegengetreten werden. Das Auflösungsvermögen beträgt bei Verwendung von Silber 110 als Strahlungsquelle etwa 10 μ, was durch Herstellung einer Silber-110-Wismut-Legierung mit dendritischer Ausbildung der Silberkristalle nachgewiesen werden konnte. Als Anwendungsmöglichkeiten dieser Methode in der Metallkunde ergibt sich u. a. als Beispiel die Untersuchung der Metallsinterung. Solche Untersuchungen lassen sich durch die Wahl kugeliger Metallpulver besonders übersichtlich gestalten. F. Peters (Hagen/W.)

Pohl, D. und E. Scheil (Buderussche Eisenwerke, Wetzlar und Max-Planck-Institut f. Metallforschung, Stuttgart). **Über die Oberflächenspannung von Gußeisen.** (Gießerei **43**, 833, 1956.) (6⅓ S.)

Verschiedene Verfahren zur Messung der Oberflächenspannung von Metallschmelzen werden beschrieben und einer kritischen Betrachtung unterzogen. Die eigenen Messungen der Oberflächenspannung wurden nach dem dynamischen Verfahren der schwingenden Strahlen durchgeführt. In Übereinstimmung mit anderen Arbeiten ergab sich, daß die Oberflächenspannung von Gußeisen am stärksten durch Zugabe von Schwefel beeinflußt wird. Dann folgen, der Wirksamkeit nach geordnet, Phosphor und Silizium. In der Eisenecke des Systems Eisen-Phosphor-Schwefel wurden die Kurven gleicher Oberflächenspannung ermittelt. Der Zusammenhang der Oberflächenspannung mit dem Formfüllungsvermögen wurde an Hand von Gießspiralen nachgewiesen.

F. Peters (Hagen/W.)

Reininger, H. (Bad Schandau/Elbe). **Weiterentwicklung der Metallspritztechnik.** (Metalloberfläche **10**, B 85, B 161, 1956.) (12 S.)

Auf Grund von ca. 100 Quellennachweisen wird ein umfassender Überblick gegeben über technische Hilfsmittel des Metallspritzverfahrens, Haftgrundbehandlung, Gefüge und Eigenschaften, Nachbehandlung der Überzüge, Spritzlöt- und Schweißverfahren, Rostschutzüberzüge, Korrosionsschutzüberzüge, Verzunderungsschutz und flammgespritzte Lager, Reparatur und Fertigung sowie Prüfung der Spritzschichten.

F. Peters (Hagen/W.)

Anders, H. (Berlin). **Lacktechnische Entwicklungen für den neuzeitlichen Oberflächenschutz.** (Metalloberfläche **10**, 344, 1956.) (6⅓ S.)

Ausgehend von der Notwendigkeit des Rostschutzes werden lacktechnische Probleme im Hinblick auf die neuen Erkenntnisse der Rostungsvorgänge, der Oberflächenvorbehandlung und der Anstrichtechnik behandelt. Besonderes Interesse wird den neuen synthetischen Verbindungen gewidmet und die Anwendungstechnik erläutert. Über die verschiedenen Lackarten und deren Zusammensetzung wird ein Überblick gegeben, und die physikalisch chemischen Vorgänge, die für das Haftvermögen auf Metalloberflächen maßgebend sind, werden beschrieben.

F. Peters (Hagen/W.)

Graul, A. (Enzberg/Württemberg). **Reinigung mit Ultraschall-Düsengeräten.** (Metalloberfläche **10**, 260, 1956.) (2 S.)

Die Anwendung der beschriebenen Ultraschall-Düsen ermöglicht der Betriebspraxis die Beschallung größerer und größter Flüssigkeitsmengen bei der Ultraschallreinigung, die mit Quarz- oder Magnetostriktionsgebern nicht mehr wirtschaftlich zu beschallen sind.

F. Peters (Hagen/W.)

Wenk, P. (Erlangen). **Die Anwendung des Ultraschalls bei der Oberflächenbearbeitung von Metallen. Reinigung mit Piezoschwingern.** (Metalloberfläche **10**, 257, 1956.) (3¼ S.)

Es ist möglich, durch Ultraschallreinigung mittels Piezoschwingern eine erstaunliche Reinigung von Metallgeräten von anhaftenden Schmutzteilchen zu erzielen, wie dies mit anderen kurzdauernden Verfahren nicht möglich ist. Einige Anlagen zur Ultraschall-Reinigung werden beschrieben.

F. Peters (Hagen/W.)

Endres, R., (Frankfurt/M.-Hoechst). **Über den Schutz von Metalloberflächen durch Anstrichstoffe.** (Metalloberfläche **10**, 321, 1956.) (6 S.)

Die Notwendigkeit des Oberflächenschutzes von Metallen gegen Korrosion wird erläutert. Insbesondere wird die Notwendigkeit des Oberflächenschutzes durch Anstriche begründet, und auf die zwei

Gruppen von Anstrichmitteln, die chemisch und die physikalisch trocknenden, wird näher eingegangen. Die Hauptbestandteile der Anstrichmittel werden unter Berücksichtigung der in neuerer Zeit gewonnenen Erkenntnisse und Forschungsergebnisse beschrieben. Neben Hinweisen auf die Vorbereitung der Metalloberfläche für den Anstrich wird auf die Anstrichverfahren selbst und deren Aufbau eingegangen. Schließlich werden Hinweise bezüglich der Lagerung, Behandlung und Verwendung von Anstrichmaterial gegeben.

F. Peters (Hagen/W.)

Gebhardt, E., M. Becker und K. Köstlin (Stuttgart). **Über die Eigenschaften metallischer Schmelzen. XII. Die innere Reibung flüssiger Gold-Zinn-Legierungen.** (Z. Metallkunde **47**, 684, 1956.) (3¼ S.)

Die Viskosität von Gold-Zinn-Schmelzen mit 0 bis 70 At.-% Au wurde bei Temperaturen bis zu 900° C untersucht. Aus dem Verlauf der Viskositätsisothermen konnte geschlossen werden, daß dieses System hinsichtlich der inneren Reibung in die Gruppe der sogenannten Verbindungssysteme einzuordnen ist. Auch der Verlauf der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von der Konzentration läßt den Einfluß der im festen Zustand zu den intermetallischen Verbindungen AuSn, $AuSn_2$ und $AuSn_4$ führenden Kräfte erkennen.

E. Peters (Hagen/W.)

Keil, A. und B. Berger (Laboratorium der Platinschmelze Dr. E. Dürrwächter, Pforzheim). **Die elektrische Leitfähigkeit von chemisch erzeugten Nickelschichten.** (Metalloberfläche **10**, 356, 1956.) (2 S.)

Stromlos erzeugte Nickelschichten besitzen infolge Phosphoreinlagerungen von 6–7% eine erniedrigte elektrische Leitfähigkeit von etwa 14% gegenüber reinem Nickel. Dieser Befund deckt sich in der Größenordnung mit Werten, wie sie früher bei galvanisch erzeugten Silberschichten gefunden wurden, die Fremdbestandteile zur Härtesteigerung enthalten. Bei der Verwendung von Nickelschichten als Strombahnen muß eine entsprechend größere Dicke der Auflage gewählt werden, um den Gesamtwiderstand in der gewünschten Größenordnung zu halten. F. Peters (Hagen/W.)

Poppa, H., Mosbach und H. Spähn (Physikal. Laboratorium Mosbach und Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie der T. H. Stuttgart). **Elektronenmikroskopische Untersuchung elektrolytisch geglänzter Metalloberflächen.** (Metalloberfläche **10**, 329, 358, 1956.) (13 S.)

Während beim chemischen Glänzen von Kupfer, Messing und Neusilber eine starke Abhängigkeit des Glänzungsergebnisses von der Vorgeschichte des Metalles zu beobachten ist, lassen sich diese Metalle elektrolytisch so glänzen, daß kleinere Inhomogenitäten die Gleichmäßigkeit des Glanzes nicht beeinflussen. Dies ist deswegen möglich, weil man beim letzten Verfahren einen wesentlichen Parameter, das Elektrodenpotential, in der Hand hat.

Dessen Einfluß tritt sehr deutlich im elektronenmikroskopischen Bild der Metalloberfläche hervor, wie in vielen Beispielen gezeigt wird. Erst eine hinreichende Konstanthaltung des Elektrodenpotentials ermöglicht es, den Glanzvorgang genügend reproduzierbar zu gestalten und eine Zuordnung des anodischen Metallabbaues zur stationären Stromspannungskurve zu ermitteln. Vor der Horizontalstelle tritt eine starke Ätzung auf. In der Horizontalstelle findet man eine Vielzahl sehr feiner, lichtmikroskopisch nicht mehr auflösbarer Ätzstrukturen. Eingehend wurde ein regelmäßiger Abbau in Form von Grübchen und Treppen untersucht, der von der kristallographischen Orientierung abhängt. Aufgrund theoretischer Vorstellungen wird gefolgert, daß der Glanzmechanismus bei einer gewissen unteren Rauhtiefe versagen muß, wenn nämlich die Rest-Rauhtiefe klein gegenüber der Dicke der hydrodynamischen Glanzschicht wird. Hieraus ergibt sich, daß ein gutes Glänzbad, das z. B. so eingestellt worden ist, daß es Rauhtiefen im Bereich von 1–10 μ auszugleichen vermag, unterhalb 1 μ wieder ätzt.

F. Peters (Hagen/W.)

Gebhardt, E. und H.-D. Seghezzi (Stuttgart). **Über das Korrosionsverhalten flammgespritzter Zinkschichten.** (Metalloberfläche **10**, 369, 1956.) (7⅓ S.)

Das Korrosionsverhalten flammgespritzter Zinkschichten von etwa 0,3 mm Dicke wurde durch Dauertauchversuche in dest. Wasser, in sulfithaltigem Meerwasser, in künstlichem Meerwasser und in Gipswasser sowie durch Dauerversuche in Freiluft, in der Atmosphäre einer Wäscherei sowie einer Lokomotivhalle untersucht. Die Schutzwirkung der Zinkschichten ist auch nach Expositionszeiten bis zu 2 Jahren nicht beeinträchtigt. Die bespritzten Stahlbleche blieben entweder völlig rostfrei oder zeigten nur sehr geringe Rosterscheinungen. Bei Einwirkung von 92° C heißem Wasserdampf boten die draht- und pulvergespritzten Zinkschichten einen wesentlich besseren Korrosionsschutz als galvanisch und feuerverzinkte Überzüge. F. Peters (Hagen/W.)

Kessler, H. (Labor. der Aluminiumwerke Nürnberg GmbH.). **Einfluß der Teilchengröße von Keimbildnern oder Reaktionsmischungen auf Metallschmelzen.** (Metall **10**, 1134, 1956.) ($1^1/_2$ S.)

Es wird gezeigt, daß eine Gefügefeinung von Gußlegierungen durch möglichst feinkörnige Vermahlung von keimbildenden Präparaten oder Reaktionsmischungen begünstigt werden kann. Die an einer Leichtmetallegierung spezieller Zusammensetzung ermittelten Erkenntnisse bezüglich Gefügebeeinflussung durch kornfeinende Mittel unterschiedlicher Partikelgröße lassen sich mit Sicherheit auch auf andere Schwer- und Leichtmetallegierungen übertragen. Ein extrem feinkörniges, homogenes Gefüge wird dann stets dazu beitragen, die physikalischen und technologischen Eigenschaften bei beliebigen Gußlegierungen zu verbessern. F. Peters (Hagen/W.)

Jogwich, A. (Inst. für Mechanik d. Rhein.-Westf. T. H. Aachen). **Kritische Betrachtungen zu einem Betriebsviskosimeter.** (Erzmetall **9**, 319, 1956.) ($2^1/_2$ S.)

Das von F. W. Mayer vorgeschlagene Gerät zur laufenden Überprüfung der Konsistenz einer Trübe (Erzmetall **4**, 135, 1955) wird theoretisch auf seine Brauchbarkeit untersucht. Es zeigt sich, daß die Wahl der Gerätekonstanten dafür ausschlaggebend ist, ob die Strömung laminar oder turbulent erfolgt. Die Sprungweite ist im laminaren Fall dem Verhältnis γ_s/η_s und im turbulenten Fall $(\gamma_s/\eta_s)^{1/7}$ proportional, so daß diese Apparatur die Konsistenz η_s nicht unmittelbar messen kann. Außerdem läßt das $^1/_7$-Gesetz der turbulenten Strö-

mung keine einigermaßen genaue Auswertung zu. Eine Nachrechnung experimenteller Ergebnisse zeigt, daß im turbulenten Bereich gemessen wurde, bei dem sich die Sprungweite mit zunehmender Konzentration nur geringfügig ändert. Ferner wird die Abweichung der theoretisch und experimentell gefundenen Kurven erklärt.
F. Peters (Hagen/W.)

Paul, W. (Erding/Obbay.) **Systematische Versuche zur Prüfung der korrosionsverhindernden Wirkung von VPI auf eine Reihe von gebräuchlichen Metallen.** (Werkstoffe und Korrosion **7**, 189, 1956) (11 S.)

Der Korrosionsschutz mittels „Vapor Phase Inhibitor" (VPI) beschränkte sich bisher hauptsächlich auf Stahlerzeugnisse, bei denen in jedem Fall vorzügliche Ergebnisse zu erwarten sind. In der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten auch anderer viel verwendeter Metalle und Metallverbindungen gegen VPI systematisch untersucht. Es wurde nachgewiesen, daß die korrodierende Wirkung atmosphärisch auch bei Eisen- und Nichteisenmetallen verhindert werden kann.
F. Peters (Hagen/W.)

Okada, S., S. Magari, K. Katsui (Kyoto, Japan). **Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Kupferanoden in Sulfat- und Zyanid-Bädern.** (Journ. of Electrochem. Soc. Vol. **103**, 553, 1956.) ($4^1/_2$ S.)

Kupferanoden in elektrolytischen Sulfat- und Zyanid-Bädern, die bei geringen Stromdichten arbeiten, wurden mit Hilfe des Elektronenmikroskops untersucht. Es wurde gefunden, daß die Mikro-Struktur auf der Oberfläche, die sich während der Elektrolyse bildete, sich mit der Natur des Elektrolyten änderte. Dagegen entwickelten sich dieselben Metallflächen in beiden Bädern und in einer Anzahl von Ätzlösungen. Die Mikro-Struktur war charakteristisch für eine gegebene Kristallfläche an der Oberfläche. (Es entstanden {210}-Flächen.) F. Peters (Hagen/W.)

Okada, S., S. Magari und K. Katsui (Kyoto, Japan). **Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Kupferelektroden in Sulfatbädern mit Zusätzen.** (Journ. of Electrochem. Soc. Vol. **103**, 557, 1956.) (4 S.)

Thioharnstoff, Gelatine oder Leim in Kupfersulfatbädern verhindern bei niedrigen Stromdichten die Entwicklung von Fazetten in der Oberfläche parallel zur 111-Fläche einer Einzelkristall-Kathode. Sie haben jedoch keinen Einfluß auf die Fazetten der Niederschläge parallel zu den 010-Flächen. Thioharnstoff ergab die glattesten Niederschläge, in denen die Fazetten des Niederschlages parallel zu den 120-Flächen des Basiskristalls lagen. An einer Einzelkristallanode entwickelten sich Flächen parallel zu den 010-Flächen des Kristalles bei Gegenwart von Gelatine oder Leim, während Thioharnstoff keine charakteristische Flächenentwicklung hervorrief. Die Zusätze zum Elektrolyten beeinflußten nicht die Orientierung der Fazetten an der Anode, vermehrten jedoch die Glätte ihrer Oberfläche.
F. Peters (Hagen/W.)

Krause, K. (Ulm). **Untersuchungen und Studien zum Metallkleben.** (VDI Z. **98**, 983, 1956.)

Klebverbindungen von Metallen sind im wesentlichen für Leichtmetalle untersucht worden. Neben dem Werkstoff und dem Bindemittel (Warm- und Kaltkleber) haben u. a. die Dicke des Bleches, das Überlappungsverhältnis sowie die konstruktive Gestaltung, d. h. ein- oder zweischnittige Überlappung, Einfluß auf die Festigkeit der Klebverbindung. Auch die Korrosionsbeständigkeit der Bleche wirkt sich auf die Haltbarkeit der Klebverbindung aus. F. Peters (Hagen/W.)

Vogel, R. (Göttingen). **Diamant als neues Schleif- und Poliermittel.** (Z. Metallkde. **47**, 775, 1956.) ($2^1/_2$ S.)

Die Eignung von Diamantpulvern für die Herstellung von Schliffen wird beschrieben. Das Verfahren ist für weiche und harte Legierungen brauchbar, verkürzt die Polierzeit und vermeidet Schwierigkeiten, die bei Anwendung von Tonerde in manchen Fällen auftreten. F. Peters (Hagen/W.)

Schmid, G., E. Maurer und H. Steinhausen (Inst. f. physikal. Chem. u. Kolloid-Chem. d. Universität Köln). **Chemisches Glänzen von V2A-Stahl mit Gasen.** (Metalloberfläche **10**, 289, 1956.) (6 S.)

Durch Einwirkung gasförmiger Gemische von NO_2, HCl und H_2O-Dampf auf V2A-Stahl lassen sich gute chemische Glänzungen erzielen. Die Einzelheiten dieses Gasglänzungsverfahrens werden geschildert. Die in systematischen Versuchen erarbeitete günstige Zusammensetzung der Gasmischungen wird in einem Dreiecks-Diagramm dargestellt. Die beste Glänzungstemperatur ist bisher 50° C, bei der man die besten Glänzungen mit einer Gaszusammensetzung $NO_2 : HCl : H_2O$ etwa 30:60:10 Molproz. erzielt. Der Wasserdampf wird mit Stickstoff oder Luft als Trägergas eingeführt. Unter diesen Bedingungen beträgt die Dauer des Glänzungsvorganges etwa 30 Minuten.
F. Peters (Hagen/W.)

Brünner, H. (Rheinfelden). **Über die Vorgänge beim chemischen und anodischen Glänzen von Metalloberflächen.** (Metalloberfläche **10**, 295, 1956.) (4 S.)

Wenn beim elektrochemischen Abbau einer Metallphase die „Spitzen" der Mikrorauheit schneller in Lösung gehen als die zurückliegenden „Täler", so kann man zu glänzenden und beim gleichzeitigen Einebnen der Makrorauheiten zu polierten Oberflächen kommen. Die Bedingungen für einen solchen „geometrisch gesteuerten" Abbau der Metallphase sind: Eine steuernde Bezugsfläche, deren Abstand von der Metallphase in der Größenordnung der Oberflächenrauheit liegt, sowie eine bezüglich der Aktivierungshemmung für den Metallionenübergang „homogenisierte" Metalloberfläche. Diese Bedingungen lassen sich gesamtstromlos (chemisch), sowie bei stationärer und auch intermittierender gesamtanodischer Belastung der Metallphase verwirklichen.
F. Peters (Hagen/W.)

Spindler, H. (Rostock). **Zum chemischen Glänzen von Aluminium.** (Metalloberfläche **10**, B 149, 1956.) (4 S.)

Nach einleitenden Erläuterungen wird näher auf die an anderer Stelle veröffentlichten Untersuchungen von Eisenkolb und Spindler (Über das chemische Polieren von Metallen und seine Anwendung in der Metallographie, Wiss. Z. Techn. Hochschule Dresden **3**, 533–543, 1953/54) über das chemische Glänzen von Aluminium in Gemischen aus Phosphorsäure, Salpetersäure und Essigsäure

eingegangen. Weiterhin werden die theoretischen Grundlagen des Verfahrens und Hinweise auf eine mögliche Gültigkeit des Glänzmechanismus nach G. Schmid und H. Spähn auch bei Aluminium gegeben. F. Peters (Hagen/W.)

Brüche, E. und H. Poppa (Physikalisches Laboratorium Mosbach/Baden). **Gold im Elektronenmikroskop.** (Metall **11**, 18, 1957.) (4½ S.)

Der Einfluß verschiedener Verarbeitungs- und Bearbeitungsverfahren auf der Oberfläche von Gold wird an Hand von elektronenmikroskopischen Abbildungen diskutiert. F. Peters (Hagen/W.)

Palme, R. (Frankfurt). **Die Vorgänge bei der Sinterung metallischer Werkstoffe.** (Metall **11**, 8, 1957.) (2 S.)

Beschrieben werden die grundsätzlichen Vorgänge, die sich beim Sintern von einphasigen Metallpulvern abspielen, wobei der Einfluß der Sintertemperatur besonders berücksichtigt wird. An Hand von Beispielen wird gezeigt, wie sich diese Vorgänge praktisch auswirken. Ferner werden die verschiedenen Ursachen für den Schwund beim Sintern von Metallpulvern erläutert.
F. Peters (Hagen/W.)

Guthmann (Düsseldorf). **Staubprobleme in Gießereien.** (Gießerei **43**, 572, 1956.) (7½ S.)

Über die gesetzlichen sowie behördlichen Bestimmungen im Ausland wird ein Überblick gegeben. Hingewiesen wird auf die Verstaubung der Großstädte durch die verschiedenen Industriezweige, Hausbrand, Kleinverbraucher und Verkehr, und Unterlagen für den Staubniederschlag aus Hüttenwerken werden gegeben. Weiter werden die Möglichkeiten der Entstaubung von Gießerei und Kupolöfen erörtert.
F. Peters (Hagen/W.)

Torkar, K. und H. Weitzer (Inst. für Anorganische und Physikalische Chemie der T. H. Graz). **Diffusionsuntersuchungen mit Hilfe ferromagnetischer Suspensionen.** (Z. Metallkde. **47**, 191, 1956.) (4 S.)

Die Grenze zwischen einem magnetischen und einem unmagnetischen Gebiet in einer Probe wird mit Hilfe einer ferromagnetischen Suspension sichtbar gemacht, welche sich beim Magnetisieren an dieser Grenze ansammelt. Die Anwendbarkeit dieser Methode wird am System Kupfer-Nickel gezeigt, wo der Diffusionskoeffizient durch einen „Sandwich"-Versuch bestimmt werden konnte.

In einem modellmäßigen Versuch mit Kupfer- und Nickeldrähten wird die Gültigkeit des Hüttigschen Reaktionsschemas für den Sintermechanismus $A_{starr} + B_{starr} \longrightarrow AB_{starr}$ in einem direkten Verfahren gezeigt. An Hand von Gefügeaufnahmen wird nachgewiesen, daß die Komponente mit den leichter beweglichen Gitterbausteinen die andere Komponente zunächst an der Oberfläche überzieht und erst von dort aus in das Innere eindringt. F. Peters (Hagen/W.)

Görlich, H. K. und H. Goossens (Inst. f. Eisenhüttenwesen und Gemeinschaftslabor f. Elektronenmikroskopie d. Techn. Hochsch. Aachen). **Elektronenoptische Untersuchung von Korngrenzen und Korngrenzenzwischenstoffen in technischen Eisenwerkstoffen mit Hilfe eines neuen Dünnschliffverfahrens.** (Z. wiss. Mikrosk. **63**, 177–183, 1957.)

Die Direktuntersuchung erfordert metallische Dünnschliffe von < 200 Å. Bei dem empfohlenen Verfahren wird ein Vorstück ohne Störung der Stabilität angebohrt, im Grunde des Hohlraumes mit Spezialfräser am Außenumfang angefräst und mit einer Füllmasse (Gips) ausgegossen, schließlich von der Bodenseite her auf Spezialschleifmaschine in Abnahmestärken von jeweils 1 μ abgeschliffen, bis bei Erreichen der Anfräsung das Vorstück von der Füllmasse abgehoben und auf einen Schleifhalter mit verstellbarem Stempel aufgeklebt werden kann. Weitere Mitteilungen betreffen die Isolierung der Dünnschliffe, wobei diese auf die gläsernen Objektträger aufgebracht werden.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Lohff, J. (Inst. f. Angew. Physik der Universität Hamburg). **Zur Elektronenemission beim Schmelzen und Kristallisieren von Metallen.** (Z. Metallkde. **47**, 644, 1956.) (2½ S.)

Im Vakuum und bei geringen Sauerstoffdrucken wurde die Elektronenemission von Metallen beim Schmelzen und Kristallisieren mit einem Sekundärelektronen-Vervielfacher untersucht. Im Gegensatz zu früheren Beobachtungen lieferte der exotherme Prozeß des Kristallisierens aus der Schmelze keine sprunghafte Erhöhung der Emission.
F. Peters (Hagen/W.)

Gabrielson, G. (Laboratorium der A.B. Tudor, Nol, Schweden). **Ionenaustauscher in der Galvanotechnik.** (Metalloberfläche **11**, 41–47, 1957.)

Nach einer Beschreibung der fundamentalen Eigenschaften der wichtigsten Ionenaustauscharze und der Technik der Trennung von Ionen mit Hilfe von Ionenaustauschern werden Anweisungen für die Auswahl von Ionenaustauschern gegeben. Weiterhin wird die Anwendung von Ionenaustauschern in der Analyse galvanischer Lösungen erläutert, und einige charakteristische Daten handelsüblicher Ionenaustauscher werden gegeben.
F. Peters (Hagen/W.)

Franke, E. A. (München). **Zur Ermittlung des Haftvermögens von metallischen Überzügen auf Drähten.** (Metalloberfläche **11**, B 21–28, 1957.)

Zur Berücksichtigung der bisher bei der Ermittlung des Haftvermögens metallischer Schutzschichten auf Drähten außer acht gebliebenen Beanspruchung werden folgende Vorschläge für neue Prüfverfahren und für die hierzu erforderlichen Prüfeinrichtungen unterbreitet: Walzversuche, Biege-Ziehversuche, Auf- und Abwickelversuche in 3 verschiedenen Variationen, Pendelschlagversuche, Schlaghammerversuche. F. Peters (Hagen/W.)

Schlechten, A. W., M. E. Straumanis und C. B. Gill (Department of Metallurgical Engineering, University of Missouri, School of Mines and Metallurgy, Rolla, Missouri). **Abscheidung von Titanüberzügen aus Pyrosolen.** (J. Elektrochem. Soc. **102**, 81–85, 1955.)

Titan, welches in geschmolzenen Salzen dispergiert ist, kann auf anderen Metallen niedergeschlagen werden, hauptsächlich auf Kupfer und Eisen. Beispielsweise, wenn ein Kupferblech sich in Nachbarschaft eines Titanbleches befindet und beide Bleche in ein geschmolzenes Salz, z. B. NaCl oder KCl, eingetaucht werden, wandert Titan zum Kupferblech. Die Dicke der Titanschicht auf dem Kupfer wächst mit der Temperatur und der Zeit und erreicht eine maximale Dicke von 25 μ bis

178 μ. Titan bildet eine zusammenhängende Schicht auf den genannten Metallen und schützt diese gegen Korrosion. Die Titanniederschläge können isoliert werden, indem das Grundmetall aufgelöst wird (Fe in $FeCl_3$ und Cu in HNO_3). Wahrscheinlich beruht der Mechanismus der Titanüberführung darauf, daß sich zunächst ein Titanpyrosol bildet und daß sich dann die Titanteilchen auf dem anderen Metall niederschlagen und eine titanreiche Legierung bilden. Ein ähnliches Verhalten wurde bei anderen Metallen beobachtet. F. Peters (Hagen/W.)

16. Schmiermittel und Brennstoffe

Terres, E. und G. Morlock (Carl-Engler- u. Hans-Bunte-Institut für Mineralöl- u. Kohleforschung d. Techn. Hochsch. Karlsruhe). **Zum Stand der Theorie der Gleitlagerschmierung.** (Erdöl u. Kohle **10**, 9–14, 1957.)

Bei einem Lager ist immer der Zustand anzustreben, bei dem Lagerzapfen und -schale durch einen Schmierfilm vollkommen getrennt sind. Dieser Zustand läßt sich mit einer rein hydrodynamischen Theorie erfassen. Dieser Theorie ist der größte Teil der vorliegenden Arbeit gewidmet. Die Verfasser leiten zunächst aus den Navier-Stokesschen Gleichungen die von Reynolds aufgestellte Grundgleichung der hydrodynamischen Lagertheorie ab und besprechen die Ergebnisse der von dieser Gleichung ausgehenden Näherungsrechnungen von Schiebel und Körner und von Falz. Da einige der Voraussetzungen, die bei der Ableitung der Reynoldsschen Gleichung gemacht werden, in Wirklichkeit nicht oder aber nur näherungsweise zutreffen, ergeben sich Abweichungen zwischen den errechneten und wirklichen Verhältnissen in einem Lager. So sind die Voraussetzungen, daß Welle und Schale ideal-glatte Oberflächen haben und extrem biegesteif sind, und daß die Viskosität im Schmierfilm konstant ist, nicht erfüllt. Die Verfasser diskutieren nun, was für Abweichungen zwischen Rechnung und Wirklichkeit daraus resultieren.

Sodann kommen sie auf das Gebiet der Mischreibung zu sprechen, bei dem Berührung zwischen Zapfen und Schale vorliegt. Die Vorstellungen über die Vorgänge in diesem Gebiet sind noch ziemlich ungeklärt, und es sind verschiedenartige Hypothesen gebildet worden. Während im Bereiche der reinen Flüssigkeitsreibung die Viskosität des Schmiermittels die allein maßgebende Stoffgröße ist, werden die Vorgänge im Mischreibungsgebiet nicht allein von den Stoffeigenschaften des Öles, sondern auch von denen der Lagerwerkstoffe (Rauhigkeit, Gefüge usw.) und der Wechselwirkung zwischen Schmiermittel und Lagerwerkstoff (Adsorptionsfähigkeit) beeinflußt. Fest steht, daß auch beim Vorliegen von Mischreibung ein Teil der Last durch hydrodynamisch erzeugte Drucke getragen wird. Diese entstehen nicht nur an den Stellen, an denen der Schmierspalt noch so weit ist, daß sich die Rauhigkeiten nicht berühren, also in einer gewissen Entfernung von der Stelle größter Annäherung vom Zapfen und Schale, oder bei Lagern mit Kantenpressung in der Lagermitte, sondern auch in den Vertiefungen zwischen den Rauhigkeitsspitzen. Daher ist in der Mischreibung die Verwendung einer Werkstofflegierung von Vorteil, die aus Bestandteilen verschiedener Härte besteht. Hier wird das weichere Grundmaterial weggedrückt, und es entstehen zwischen den stehenbleibenden härteren Kristallbestandteilen Vertiefungen, in die das Öl eindringt und in denen sich dann hydrodynamische Drücke ausbilden.

Zum Schluß befassen sich die Verfasser noch mit der in Wirklichkeit wegen der Reibungswärme auftretenden Viskositätsänderung. Diese hängt nicht nur von dem Viskositäts-Temperatur-Verhalten sondern auch von der spezifischen Wärme und dem spezifischen Gewicht des Schmiermittels ab. Öle sind im Lagerbetrieb nur dann als gleichwertig anzusehen, wenn sie neben einem gleichen Viskositäts-Temperaturverlauf auch noch gleiche Werte von spezifischer Wärme und Gewicht besitzen.
U. Rost (Göttingen)

Terres, E., G. Morlock und K. H. Völker (Carl-Engler- und Hans-Bunte-Institut f. Mineralöl- u. Kohleforschung d. T. H. Karlsruhe). **Untersuchungen über die Filmresistenz von Schmierölen im Gleitlager in Abhängigkeit von Belastung und Umdrehungszahl. Teil III.** (Erdöl und Kohle **9**, 770–775, 1956.)

Die Autoren verwenden als Maß für die sogenannte Filmresistenz den Betriebszustand eines Lagers, bei dem gerade ein Strom zwischen dem Zapfen und einer in der Lagermitte unter 45° gegenüber der Lastrichtung isoliert in die Lagerschale eingebauten Elektrode zu fließen beginnt, wenn man zwischen Zapfen und Elektrode eine Spannung anlegt.

Da infolge der Durchbiegung der Welle eine metallische Berührung an der Stelle der Elektrode erst dann zustandekommt, wenn bereits vorher metallische Berührung an den Lagerkanten eingetreten ist, unterscheidet sich dieser Betriebszustand wesentlich von jenem, bei dem der Übergang von der reinen Flüssigkeitsreibung in die Mischreibung erfolgt. Es ist daher nicht zu erwarten, daß sich die Abhängigkeit der so ermittelten Grenzdrehzahl von der Belastung in einem P, n-Diagramm durch Geraden durch den Koordinatenursprung mit einer von der Viskosität des Schmiermittels abhängigen Steigung darstellen lassen, wie das bei der Abhängigkeit der Übergangsdrehzahl von der Belastung der Fall ist. Das wird auch durch die Versuchsergebnisse bestätigt. Hier ergeben sich Kurven, die ausgehend vom Koordinatenursprung mehr oder weniger gekrümmt verlaufen und erst bei höheren Drehzahlen bzw. Belastungen in Geraden übergehen, deren rückwärtige Verlängerungen sich nahezu in einem Punkte $-P_0$ auf der negativen Seite der P-Achse schneiden. Die Steigung dieser Geraden hängt wieder von der Viskosität des Schmiermittels ab. Der Übergang zu dem geradlinigen Kurventeil erfolgt bei um so höheren Drehzahlen, je geringer die Viskosität des Schmiermittels ist. Die auf den geradlinigen Teilen der Kurven liegenden Meßergebnisse lassen sich einigermaßen gut durch die Funktion $P = \text{const}\ \eta n - P_0$ darstellen.

Die Versuche werden sowohl mit reinen als auch mit legierten Ölen durchgeführt. Dabei zeigte sich das für die Praxis außerordentlich wichtige Resultat, daß die zu dem in der obigen Weise ermittelten Betriebszustand gehörigen Drehzahlen durch Zusatz von „Additives" erhöht werden. Das heißt mit anderen Worten, die „Additives" verringern die Belastbarkeit der hydrodynamisch geschmierten Gleitlager. Dieses Resultat müßte allerdings nach Meinung des Referenten durch Anwendung einer anderen Meßmethode daraufhin überprüft werden, ob nicht etwa die elektrische Durchschlagsfestigkeit der Schmiermittel durch die „Additives" herabgesetzt wird. U. Rost (Göttingen)

Drekopf, K. und H. Steiner (Bochum). **Die Wasseraufnahmefähigkeit von Steinkohlen bei 20° C in Abhängigkeit von der relativen Feuchtigkeit der umgebenden Luft.** (Glückauf **92**, 799, 1956.) (3½ S.)

Bei der Lagerung von Steinkohlen an Luft stellt sich im allgemeinen innerhalb von 24 Stunden ein Gleichgewichtszustand zwischen dem Gesamtwassergehalt und der relativen Feuchtigkeit der umgebenden Luft ein. Der im Gleichgewichtszustand vorhandene Gesamtwassergehalt hängt dabei fast ausschließlich von der relativen Feuchtigkeit der umgebenden Luft ab. Er wird nur geringfügig noch durch die Korngröße und die Vorbehandlung der Kohle beeinflußt. Für Steinkohlen bis zu rd. 30% flüchtigen Bestandteilen ist der Gesamtwassergehalt im Gleichgewichtszustand der relativen Feuchtigkeit proportional. Bei höherem Anteil flüchtiger Bestandteile gilt dies nur noch annähernd. Für geologisch jüngere Kohlen scheint die Proportionalität zwischen Gesamtwassergehalt im Gleichgewichtszustand und relativer Feuchtigkeit wieder zuzutreffen.

Die Versuchsergebnisse sprechen gegen den bisherigen Begriff der hygroskopischen Feuchtigkeit.

F. Peters (Hagen/W.)

Mukherjee, P. N. und A. Lahiri (Jealgora, Indien). **Untersuchung der rheologischen Eigenschaften der Humussäure aus Kohle.** (J. Coll. Sci. **11**, 240, 1956.)

Durch Luftoxydation wurden Humussäuren aus low-rank-Kohle (Zambad-Bowla Seam, Raniganj Coalfield) bei 200° C hergestellt, anschließend gereinigt und in die Natriumsalze überführt. Mit einem Ostwald-Viskosimeter wurden bei 35° C die Viskositäten der verdünnten Lösungen dieser Substanzen in Wasser und Natriumchloridlösungen gemessen. Die η_{spez}/c gegen c Auftragung ist für die reine wäßrige Lösung linear (umgekehrt proportional η_{spez}/c), während bei Salzgegenwart ein charakteristisches Maximum auftritt. Dieser Befund spricht für das Vorliegen eines Polyelektrolyten. Das steht allerdings im Widerspruch zu den zwischen 300 und 1200 bestimmten Molekulargewichten. Mögliche Erklärungen der Erscheinung werden kurz erwähnt.

K. Jäckel (Ludwigshafen/Rhein)

18. Netz-, Wasch- und Reinigungsmittel

Boyd, T. F. und R. Bernstein (Industrial Test Laboratory, Philadelphia Naval Shipyard, Philadelphia, Pennsylvania). **Untersuchung über die Adsorption von Waschmitteln und Waschhilfsstoffen an Baumwolle und Schmutz mit Hilfe von Radioindikatoren.** (J. Am. Oil Chem. Soc. **33**, 614 bis 619, 1956.)

Als „adsorbiert" wird in dieser Veröffentlichung der Anteil des Waschmittels oder Hilfsstoffes bezeichnet, der nach längerer Berührung mit der Lösung und nach einem anschließenden genormten Spülvorgang mit reinem Wasser an der Baumwolle oder am Modellschmutz verblieben ist. Als Waschmittel wurde Natriumdodecylbenzolsulfonat verwendet. Hilfsstoffe waren NaCl, Na_2SO_4, Na_2CO_3, Na_3PO_4, $Na_4P_2O_7$ und $Na_5P_3O_{10}$. Waschmittel und Hilfsstoffe außer NaCl waren zwecks Bestimmung des am Adsorbens verbliebenen Restes radioaktiv indiziert. Als Modellschmutz dienten verschiedene pulverförmige anorganische Stoffe. Die Adsorption des Alkylbenzolsulfonats an Baumwolle wurde durch alle Hilfsstoffe außer NaCl vermindert, am stärksten durch $Na_4P_2O_7$ und $Na_5P_3O_{10}$. Am Schmutz bewirkte auch NaCl eine mäßige Verminderung der Adsorption des Waschmittels. Den ausgeprägtesten Effekt zeigten jedoch auch hier die beiden genannten Phosphate. Die Adsorption der Hilfsstoffe in waschmittelfreien Lösungen ist geringfügig. Es wird versucht, eine theoretische Beziehung zwischen der Verminderung der Adsorption und der Wertigkeit des Anions abzuleiten.

H. Lange (Düsseldorf)

Kehren, M. und M. Rösch (Textilprüfanstalt M.-Gladbach-Rheydt und Chemische Fabrik Stockhausen & Cie., Krefeld). **Über die Waschwirkung von Alkylpolyäthylenoxyden.** (Melliand Text. Ber. **37**, 1194–1197, 1308–1312, 1421–1427, 1956.)

Nach einer Übersicht über die bestehenden Theorien des Waschprozesses allgemein und insbesondere bei den Äthylenoxydaddukten wird über systematische vergleichende Waschversuche mit solchen Waschmitteln an künstlich angeschmutztem Wollgewebe berichtet. Verwendet wurden Addukte von Äthylenoxyd (ÄO) an reine n-Fettalkohole von C_8 bis C_{18}, und zwar für jeden Alkohol eine Serie mit abgestufter Zahl der ÄO-Gruppen pro Alkoholmolekül. Die Versuche wurden in alkalischer, neutraler und saurer Flotte durchgeführt. Die Waschmittelkonzentration betrug im allgemeinen 1 g/l. Die Schmutzentfernung wurde nach der photometrisch gemessenen Aufhellung des Gewebes beurteilt. Bei Verwendung einer gemischten Pigment-Öl-Fett-Anschmutzung ergab sich für jede C-Atomzahl in der Fettkette eine optimale ÄO-Zahl. Diese steigt in der Reihenfolge alkalisch-neutral-sauer an. Beim alkalischen Waschen liegen die Optima bei den niedrigsten ÄO-Zahlen, bei denen das Produkt gerade noch in Wasser trüb löslich ist. Die besten Waschwirkungen wurden in den vom C_{12}-, C_{14}- und C_{16}-Alkohol abgeleiteten Reihen gefunden. Bei Versuchen mit einer reinen Mineralölanschmutzung ist das gute Waschvermögen der ÄO-Addukte insbesondere in saurem Medium hervorzuheben. Versuchsreihen, die bei konstanten molaren Konzentrationen durchgeführt wurden, führten im wesentlichen zu den gleichen Ergebnissen.

H. Lange (Düsseldorf)

19. Industrielle Verfahrenstechnik

Nehm, G. (Gey b. Düren). **Betrachtungen zur optimalen Mahlkörperfüllung in Stab- und Kugelmühlen.** (Erzmetall **9**, 289, 1956.) (2 S.)

Aus der Berechnung und aus entsprechenden Mahlversuchen in der Aufbereitung der Grube Maubacher Bleiberg der Stolberger Zink AG ergibt sich, daß zur Erzielung größter Mühlenleistung höchstens die Hälfte des Mühlenvolumens mit Mahlkörpern gefüllt sein darf.

F. Peters (Hagen/W.)

Kaufmann, W. (Rheinfelden [Baden]). **Zerkleinerungstechnik durch Strahlenmühlen.** (Chemiker-Zeitung **81**, 8, 43, 1956.) (6 S.)

Auf dem Wege der Zerkleinerung durch mechanische Mahlelemente wird es nicht möglich sein, auch nur annähernd kolloide Teilchen mit einer brauchbaren Ausbeute zu erzeugen. Die Grenze liegt etwa bei 10 μ.

Ausgehend von älteren Entwicklungen in den USA wurden auch in Deutschland Mühlen entwickelt, die die Mahlfeinheit weiter herabsetzen,

bei denen die Zerkleinerung in expandierenden und schnell bewegten Gasströmen erfolgt und die als Strahlmühlen bezeichnet werden.

Die Strahlmühle vereinigt die Arbeitsweise einer Feinstzerkleinerungsmaschine und eines Sichters. Die Korngröße des Feinstmahlgutes kann durch geeignete Anordnung der Expansionsdüsen ziemlich sicher festgelegt werden. Die durch den Gasstrahl in Rotation versetzten Mahlgutteilchen prallen bei geeigneter Winkelstellung der Düsen heftig aufeinander und zerkleinern sich dadurch gegenseitig.

Bei groben Teilchen überwiegt die Fliehkraft bei der Rotationsbewegung, wodurch diese nach außen in die Wirbelzone geschleudert und dort weiter zerkleinert werden, während bei den feineren Teilchen die mitführende Kraft maßgebend ist und diese infolge der Saugwirkung der spiraligen Strömung durch die zentrale Austrittsöffnung der Mühle in ein Auffanggefäß gelangen. Das obere Grenzkorn hängt von der Konstruktion der Mühle und den Arbeitsbedingungen ab.

Mitgeteilt werden die Ergebnisse einer Anzahl von Mahlversuchen. Die erzielbare untere Korngröße liegt in einem Bereich von rd. 0,1 bis 0,3 μ je nach der Eigenart des Mahlgutes. Die Mahlgutteilchen verlieren ihre Struktur nicht.

Dieses Mahlverfahren bietet insofern besondere Vorteile, als Mahlgüter, welche in derartigen Feinheiten vorliegen, andere Eigenschaften aufweisen wie die sonst handelsüblichen Produkte, wie an einigen Beispielen, z. B. an Titandioxyd, Bariumchromat, Carbonyleisen, Raney-Nickel u. a. gezeigt wird. Auch faserige Produkte und Kunststoffe lassen sich vermahlen. jedoch nur wenn Mahlhilfen zugegen sind.

F. Peters (Hagen/W.)

20. Sonstiges

Breuer, H. (Essen). **Ergebnisse des betrieblichen Staubmeßverfahrens im Steinkohlenbergbau.** (Glückauf **92**, 1009, 1956.) (13½ S.)

Die Ergebnisse des betrieblichen Staubmeßverfahrens mehrerer Gesellschaften werden statistisch ausgewertet. Bei der Kohlengewinnung wird der Einfluß der Lagerung und der Kohlenart, beim Versatz der der Versatzart auf die Feinststaubentwicklung untersucht. Die Auswertung von Kontrollstaubmessungen bei der Kohlengewinnung, bei Blasversatz und bei Bruchbau ergänzt die Ergebnisse der Routine-Staubmessungen durch die Angabe der Korngrößenverteilung des Schwebestaubes und der Mineralzusammensetzung des Bergestaubes im Bereich von 5 bis 1 μ Korngröße.

Die Korngrößenverteilung ist sehr verschieden. Der Einfluß der Kohleart, der Lagerung und der Wettergeschwindigkeit auf die Korngrößenverteilung wird bei der Kohlengewinnung untersucht. Der Höchstwert liegt zwischen 4 und 10 μ Korngröße. Bei Bruchbau und bei Blasversatz ist der Schwebestaub feiner als bei der Kohlengewinnung. Bei Blasversatz liegt der Höchstwert um 1 μ Korngröße.

Weiterhin wird der Einfluß der Korngrößenverteilung des Schwebestaubes auf den Anteil des in den Alveolen zurückgehaltenen Staubes untersucht.

Die Mineralzusammensetzung des Bergestaubes ist sehr verschieden. Zum größten Teil besteht er aus Tonmineralien.

Die Ergebnisse der Routine- und der Kontrollstaubmessungen einer Schachtanlage werden als Beispiel gegenübergestellt. Zwischen der Meßanzeige des Tyndalloskops und des Konimeters werden Bezugswerte angegeben. Diese Werte sind von der jeweils vorhandenen Korngrößenverteilung des Staubes abhängig.

F. Peters (Hagen/W.)

Giger, A. und F. Tank (Institut für Hochfrequenztechnik, ETH Zürich). **Untersuchungen über das Problem der Radarabsorptionsstoffe.** (Schweizer Archiv **22**, 414–416, 1956.)

Von einem idealen Radartarnstoff wird verlangt, daß er Wellen von einigen Zentimetern Wellenlänge vollständig in einer dünnen Schicht auf metallischer Grundlage absorbiert. Das Problem wird theoretisch behandelt, und für einige Beispiele sind numerische Daten angegeben. Es zeigt sich in der Praxis, daß der Reflexionskoeffizient in einigen Fällen gleich Null werden kann. Aber im allgemeinen muß die Dicke der dielektrischen Schicht in der Größenordnung von einem Drittel der zu absorbierenden Wellenlänge sein, und auch dann wird der Reflexionskoeffizient in einem größeren Frequenzbereich nicht überall verschwinden. Außerdem muß in allen Fällen noch die Winkelabhängigkeit des Reflexionskoeffizienten berücksichtigt werden.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Berichtigung

zur Arbeit

Einseitige Vereinnahmung von Aufbausubstanz, Wachstum und Teilung bei Dynaktiven Flüssigkeitspartnern durch Abbau von Oberflächenenergie

Von H. Jebsen-Marwedel (Gelsenkirchen-Aachen)

Kolloid-Z. **150**, 137 (1957)

Durch ein bedauerliches Versehen wurden die beiden Abbildungen der Arbeit vertauscht, während die Hinweise im Text der Arbeit richtig sind.

Statt Abbildung „1“ lies Abbildung „2“
Statt Abbildung „2“ lies Abbildung „1“

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Ifi-Druck, Werk- und Kunstdruck-GmbH., Mainz

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskript von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

ED IN STACKS

JUN 7 1957

TEMPERATURSTRAHLUNG

Von **Dr. Werner Pepperhoff**

Mannesmann-Forschungsinstitut Duisburg-Huckingen

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 65)

XI, 281 Seiten mit 166 Abb. 1956. Brosch. DM 37,50; Ganzln. DM 39,50

Das Buch behandelt im wesentlichen die Zusammenhänge zwischen Energie, Temperatur und Wellenlänge der Strahlung. Aufbauend auf den festen Grundlagen der Thermodynamik führen die allgemeinen Gesetze der Temperaturstrahlung im Verein mit den Kenntnissen der Strahlungseigenschaften der Materie, die ausführlich behandelt werden, zu zahlreichen wissenschaftlichen und technischen Anwendungsmöglichkeiten, wie etwa in der optischen Pyrometrie, den Strahlungsvorgängen der Wärme- und Kältetechnik, im Ofenbau usw. So wendet sich das Buch in erster Linie an die Wissenschaftler und Techniker, die – ohne spezielle Ausbildung in der Strahlungslehre – sich umfassend über die Erkenntnisse unterrichten wollen, die die physikalische Forschung auf dem Gebiet der Temperaturstrahlung erarbeitet hat.

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Physikalisch-Technische Lehranstalt

Dr. habil. H. Harms

Lübeck-Schlutup

Industriegelände 307 . Ruf 34386

Die Schule für „Ingenieure und Technische Assistenten der Fachrichtung Physik" im Bundesgebiet

Beginn der Ausbildung:
April und Oktober

Schuleigenes Internat
Prospekte auf Anforderung

April 1957 beginnen zu erscheinen:

Fortschritte der physikalischen Chemie

Herausgegeben von
Prof. Dr. W. Jost-Göttingen

Eine Sammlung von Monographien aus dem Gesamtgebiet der reinen und angewandten physikalischen Chemie

Band 1: W. Jost, **Diffusion.**
Methoden der Messung und Auswertung.
Etwa VIII, 176 Seiten mit 57 Abb. 1957.
Kart. ca. DM 19,–

Kostenloser Prospekt auf Anforderung

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt